



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**Cláudio Miguel
Silva Nico**

**Síntese e caracterização de nanoestruturas de
 LiNbO_3 dopadas com lantanídeos**



**Cláudio Miguel
Silva Nico**

**Síntese e caracterização de nanoestruturas de
 LiNbO_3 dopadas com lantanídeos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e do Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador Auxiliar do I3N e do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Dr. João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso
professor associado da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Regina da Coinceição Corredeira Monteiro
professora associada da Universidade Nova de Lisboa

Prof.^a Dr.^a Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
professora associada da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça
investigador auxiliar do I3N e do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Começo por agradecer à Professora Doutora Teresa Monteiro e ao Doutor Manuel Graça pela oportunidade em realizar este trabalho. Por todo o tempo e paciência dedicados e por todo o conhecimento que me transmitiram e ajudaram a adquirir. Pela exigência, espírito crítico, e pela motivação que me incutiram constantemente, que foram fundamentais para a realização deste projecto.

Ao Marco Peres, pela ajuda fundamental a nível prático e teórico, assim como pela disponibilidade e paciência constantes.

À Universidade de Aveiro, ao Departamento de Física e também ao laboratório associado I3N, que disponibilizaram todas as condições técnicas necessárias para a desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, pela compreensão e apoio incondicional ao longo destes anos.

Por último, quero agradecer à Rosa pela paciência e apoio constantes, e a todos os meus amigos e colegas.

palavras-chave

LiNbO₃, Vidros, Samário, Lantanídeos, Sol-gel, ATD, DRX, MEV, Raman, Fotoluminescência

resumo

Pretendeu-se, com este trabalho, efectuar o crescimento e posterior caracterização de vidros de SiO₂ com cristais LiNbO₃ dopados com o ião lantanídeo Sm³⁺. Sintetizou-se um total de 25 amostras, crescidas através do método de sol-gel, com várias concentrações de Sm³⁺ (0.1% a 5% molar) e tratadas termicamente a diferentes temperaturas definidas com base no resultado da análise térmica diferencial. Deste conjunto, apresentamos os resultados apenas das amostras tratadas termicamente a 700 °C e das dopadas com 1% de Sm³⁺.

Através da análise por difracção de raios-X (DRX) foi possível identificar a formação de LiNbO₃, SmNbO₄ e SiO₂ e estimar o tamanho médio das respectivas cristalites. A microscopia electrónica de varrimento (MEV) mostrou a existência de partículas nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 500 °C. Com um aumento da temperatura de tratamento e também com o aumento da concentração de Sm³⁺, verificou-se um aumento do número de partículas e da sua cristalinidade. Comparando estes resultados com os de DRX foi possível estabelecer uma correlação entre os parâmetros de crescimento e a formação de fases cristalinas e o respectivo tamanho médio das cristalites. A espectroscopia de Raman permitiu confirmar o que foi observado em DRX e MEV.

A caracterização óptica por fotoluminescência à temperatura ambiente, revelou uma emissão de luz vermelha, referente às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J=5/2,7/2,9/2}$ do Sm³⁺, para algumas amostras, podendo concluir-se, com base nas caracterizações estruturais e morfológicas efectuadas anteriormente, que o ião lantanídeo apenas emite quando está inserido na matriz amorfa. Além disso, são observadas algumas auto-absorções do samário e algumas bandas largas, devidas provavelmente às fases amorfa e cristalina do SiO₂.

Os resultados obtidos ajudam a estabelecer um rumo de trabalhos futuros, sendo essencial proceder a uma caracterização óptica a baixa temperatura, assim como efectuar uma caracterização eléctrica.

keywords

LiNbO₃, Glasses, Samarium, Lanthanides, Sol-gel, DTA, XRD, SEM, Raman, Photoluminescence

abstract

The purpose of this work was the growth and further characterization of SiO₂ glasses with LiNbO₃ crystals doped with the lanthanide ion Sm³⁺. It was synthesized a total of 25 samples, grown by the sol-gel method, with several concentrations of Sm (0.1% to 5% molar), and thermally treated for different temperatures defined by the results of the differential thermal analysis. Of these samples, only the ones with 1% of Sm, and which were treated with 700 °C, are presented.

Through the X-ray diffraction analysis it was possible to formation of LiNbO₃, SmNbO₄ e SiO₂, and to evaluate the average crystallite size. Scanning electron microscopy showed the existence of particles in the samples thermally treated above 500 °C. With increasing treating temperature as well as with increasing Sm³⁺ concentration, it was verified an increasing number of particles and their crystallinity. Comparing with the XRD it was possible to establish a correlation between the growth, and the crystalline phases formation and the average crystallite size. The Raman spectroscopy done to the samples, confirmed what was observed in DRX and SEM.

The optical characterization by photoluminescence at room temperature revealed a red light emission, due to the $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J=5/2,7/2,9/2}$ transitions of the Sm³⁺, for some of the samples indicating that, based at the structural and morphological characterizations done previously, the lanthanide ion emits only when inserted in a amorphous matrix. It is also observed some auto-absorptions of the samarium ion, and some large bands, probably due to the crystalline and amorphous phases of SiO₂.

These results are helpful to define a way of future works, where it's essential to do an optical characterization at low temperatures, and also some electric characterization.

Índice

1) Introdução	3
2) Preparação das amostras.....	7
3) Difrakção de Raios-X (DRX)	14
4) Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)	20
5) Espectroscopia de Raman	29
6) Espectroscopia por Fotoluminescência	34
7) Conclusões	41
8) Referências	44

1 Introdução

Os semicondutores de elevado hiato energético assumem, nos dias de hoje, um papel de relevo, no desenvolvimento tecnológico e no âmbito de aplicações fotónicas e optoelectrónicas. Neste grupo de materiais encontra-se o Niobato de Lítio (LiNbO_3) com uma energia de hiato de aproximadamente 3.78 eV à temperatura ambiente [1]. Deste modo, este material é bastante transparente à luz visível, o que, aliado às suas propriedades ópticas não-lineares, faz com que seja bastante utilizado em tecnologias relacionadas com comunicações ópticas. Com vista ao aproveitamento destas e outras propriedades físicas de interesse do LiNbO_3 (entre as quais se destaca o facto do material ser ferroeléctrico e com excelentes propriedades electro-ópticas e piezoeléctricas) o estudo deste óxido tem sido documentado desde finais dos anos 60 [2]. Entre as utilizações mais relevantes do material encontram-se as aplicações ópticas como modulador ou para efectuar Q-Switching, a sua utilização em osciladores ópticos paramétricos [3-7] como gerador de segundo harmónico em lasers [3-7], e constitui um dos materiais mais promissores em aplicações holográficas aproveitando as suas propriedades foto-refractivas para a holografia dinâmica [4-6, 8]. É ainda utilizado em filtros ópticos, em guias de onda e em dispositivos de ondas acústicas superficiais [3-6, 9].

O LiNbO_3 cristaliza numa estrutura semelhante à perovskítica mas distorcida, o que lhe concede o carácter ferroeléctrico [6, 10, 11]. A sua estrutura pode ser descrita como conjuntos de octaedros de oxigénio distorcidos, que partilham as suas faces ao longo do eixo c , e arestas no plano definido pelos eixos a e b . Ao longo do eixo c existe uma sucessão periódica de 3 octaedros - um octaedro com o catião de Li (LiO_6), seguido de um octaedro com o catião de Nb (NbO_6), seguido de um octaedro de oxigénio sem catiões. Tridimensionalmente, esta estrutura caracteriza-se também pelo facto dos octaedros de NbO_6 se interligarem pelos seus vértices, o que acontece também com os octaedros de LiO_6 . Tipicamente, e como referido, os catiões destes octaedros estão deslocados do seu centro. Na figura 1 ilustra-se a estrutura cristalina do LiNbO_3 , identificando as diferentes ligações e comprimentos, e ainda a estrutura individual dos diferentes octaedros.

A tabela 1 resume algumas das principais propriedades físicas do cristal de LiNbO_3 :

Tabela 1 – Algumas constantes e propriedades físicas do LiNbO_3 [4]

Grupo pontual	3m
Simetria e Classe	Trigonal, R3c
Constantes de Rede	$a = 5.15052 \text{ \AA}$ $c = 13.86496 \text{ \AA}$
Densidade	4.648 g/cm^3
Massa Molar	147.846 g/mol
Ponto de Fusão	$1240 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de Curie	$1345 \text{ }^\circ\text{C}$
Coefficientes de expansão térmica	$\alpha_a = 14.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K}$ $\alpha_c = 4.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K}$
Resistividade	$2 \times 10^{12} (\Omega \text{ m}) @ 200 \text{ }^\circ\text{C}$
Constantes Dielétricas	$K_{11}^S = 43$ $K_{11}^T = 78$ $K_{33}^S = 28$ $K_{33}^T = 32$
Constantes da Equação de Sellmeier $N = (A + B / (\lambda^2 + C) + D\lambda^2)^{1/2}$, λ em μm	
N_o $A = 4.9048$ $B = 0.11768$ $C = -0.0475$ $D = -0.027169$	n_e $A = 4.582$ $B = 0.099169$ $C = -0.044432$ $D = -0.02195$
Transmissão Óptica	400 nm – 5000 nm
Simetria Óptica	Uniaxial Negativa
Coefficientes Electro-Ópticos [pm / V] @ 633 nm	
$r_{13}^I = 10$ $r_{22}^I = 6.8$ $r_{13}^S = 8.6$ $r_{22}^S = 3.4$ $r_{33}^I = 32.2$ $r_{51}^I = 32$ $r_{33}^S = 30.8$ $r_{51}^S = 28$	

A contextualização do trabalho apresentado nesta dissertação passa pela produção de vidros e vidros cerâmicos com a fase de LiNbO_3 utilizando tecnologias de crescimento alternativas às vulgarmente utilizadas no processamento de monocristais. Pretende-se inferir quanto às propriedades físicas do material que será intencionalmente sintetizado pelo método sol-gel na presença do ião lantanídeo de Sm^{3+} e na identificação da sua activação óptica. Deste modo, e para além deste capítulo introdutório onde se mencionaram, de forma generalista, algumas das propriedades fundamentais do LiNbO_3 e suas aplicações, a tese subdivide-se em mais seis capítulos. No capítulo 2 descreve-se a preparação das amostras pelo método sol-gel centrando a análise nos efeitos da variação de parâmetros de crescimento tais como a temperatura de tratamento térmico e concentração do ião dopante. A caracterização estrutural das amostras seleccionadas para discussão é feita no capítulo 3, utilizando para o efeito a técnica de difracção de raios-X (DRX). As amostras em estudo foram caracterizadas morfológica e quimicamente por microscopia electrónica de varrimento (MEV) e espectroscopia de dispersão de energias (EDS), respectivamente. A sua análise é discutida no capítulo 4. A utilização de técnicas ópticas complementa a caracterização das amostras em estudo, nomeadamente através da utilização de espectroscopia Raman (capítulo 5) e fotoluminescência (capítulo 6). Por último é apresentado um capítulo de conclusões referente ao conjunto de nove amostras que serão objecto de análise ao longo desta dissertação.

2 Preparação das Amostras

O LiNbO_3 , na sua forma monocristalina, é normalmente crescido através do método de Czochralski. Nesta técnica, o cristal é crescido através de uma semente monocristalina mergulhada num fundido com a mesma composição da semente (neste caso é uma mistura do sistema binário $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ – fig. 2.1). A parte superior do cadinho onde se tem a mistura dos óxidos encontra-se a uma temperatura ligeiramente acima do ponto de fusão (1250°C) [8, 12]. A semente, que se encontra mergulhada, é então elevada lentamente de modo a não comprometer a composição do cristal. [8, 12]

O diagrama de fases do sistema binário $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, ilustrado na figura 2.1, permite verificar que existe uma vasta gama de composições, entre 44% e 54% molar de Li_2O , para as quais é possível a obtenção de LiNbO_3 , sendo que, a formação apenas da fase cristalina de LiNbO_3 requer fracções molares de Li_2O na vizinhança dos 50% molar de Li_2O .

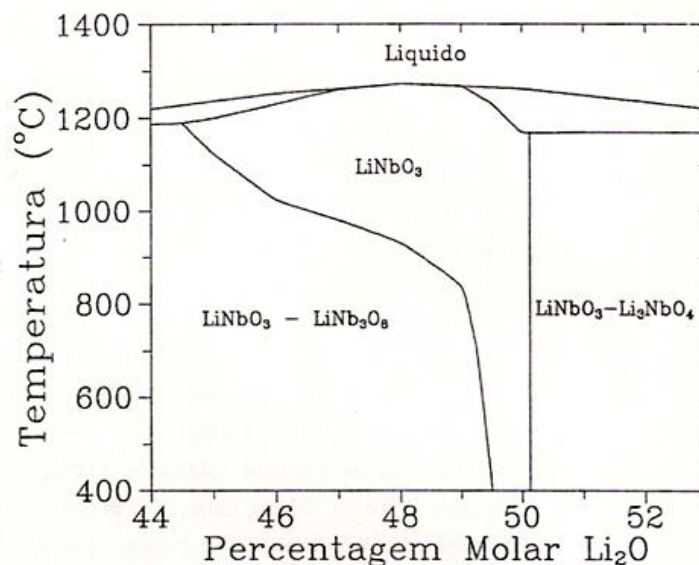


Figura 2.2 - Diagrama de fases para o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, para a temperatura em função da percentagem molar de Li_2O [8]

A obtenção de LiNbO_3 monocristalino de elevada qualidade utilizando a técnica Czochralski é obtida para um fundido congruente (quantidade molar de Li_2O de 48.45%) conduzindo a uma razão de $[\text{Li}] / [\text{Nb}] \approx 0.94$. [8] No entanto, com base nesta técnica a obtenção da fase de LiNbO_3 não é uma tarefa fácil, uma vez que exige um conjunto de

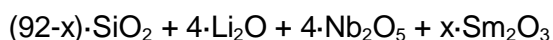
etapas com diferentes temperaturas. [8] Como se pode identificar pelo diagrama de fases e para a composição com 48.45% de Li_2O , a fase de LiNbO_3 não é a única fase a ser formada, sendo favorecida também a formação da fase LiNb_3O_8 . A metodologia de crescimento de monocristais pelo método de Czochralski é uma das mais antigas e conhecidas sendo ainda hoje utilizada para a produção de monocristais de LiNbO_3 de elevada qualidade, revelando excelentes propriedades ópticas, piezo e ferroelétricas. Contudo, nas últimas décadas, têm vindo a ser desenvolvidas técnicas de crescimento alternativas com o objectivo de reduzir os custos do processo e simultaneamente efectuar um controlo adequado na obtenção de cristais de LiNbO_3 de alta qualidade. Entre estes encontram-se o método VTE (*vapor transport equilibration*) [5, 13], o de reacção do estado sólido, o de sol-gel [12, 14-19], entre outros. A preparação de vidros cerâmicos com cristais de LiNbO_3 é uma outra alternativa muito interessante devido às vantagens que apresenta.

O método convencional para preparação de vidros, consiste na fusão dos reagentes base, normalmente óxidos, na quantidade estequiométrica desejada, seguido de um arrefecimento brusco do fundido resultando na formação de uma fase amorfa. O método de sol-gel, em particular o processo dos alcóxidos metálicos, foi usado por Graça e colaboradores [12, 14, 16, 17, 20, 21] na preparação de blocos monolíticos com várias composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. Uma das vantagens deste método em relação ao método de fusão convencional é o facto de ser possível preparar vidros com composições que pelo método convencional seriam de difícil ou mesmo de impossível obtenção. Neste trabalho prepararam-se vidros silicatos com uma elevada quantidade molar de SiO_2 (aproximadamente, 90% molar), que seriam de extrema dificuldade de obter pelo método de fusão, devido essencialmente à temperatura necessária para a fusão dessas composições. O passo seguinte foi o de preparar, de forma controlada, vidros cerâmicos contendo a fase de LiNbO_3 . Este objectivo foi alcançado através de tratamentos térmicos do vidro base. Este processo apresenta, relativamente aos usados para crescimento de monocristais e ao de sinterização de cerâmicos, a vantagem da possibilidade das propriedades (ópticas, eléctricas, mecânicas, etc) poderem ser controladas através do número e tamanho dos cristais (fase activa) dispersos na matriz vítrea [20].

A preparação do vidro base consistiu na secagem de um gel preparado a partir de uma solução aquosa contendo os iões de silício, nióbio, lítio e samário. Usou-se como

precursores o tetraetilo de ortosilicato ou TEOS ($\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$), o cloreto de sódio (NbCl_5), o niobato de lítio (LiNO_3) e o nitrato de samário ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), respectivamente.

Prepararam-se várias composições com o objectivo de estudar o efeito do ião samário na estrutura e propriedades do vidro e vidros cerâmicos. De uma forma genérica, as amostras produzidas seguem a relação



onde x designa a concentração de óxido de samário incorporada em percentagem molar. Foram preparados vidros com $x=0.1, 0.5, 1, 3$ e 5 . De salientar que em todas as composições usou-se uma razão molar entre nióbio e lítio de 1:1 de modo a favorecer a cristalização da fase de LiNbO_3 .

Sucintamente, a síntese dos vidros base teve como ponto de partida a preparação de uma solução aquosa de TEOS. Para tal adicionou-se ao TEOS, etanol e água desionizada nas proporções molares 1:3:4, respectivamente. O etanol apresenta-se aqui como solvente mútuo. A solução foi deixada a misturar vigorosamente, durante 1h de modo a promover a hidrólise do TEOS. Durante este procedimento adicionou-se uma pequena quantidade de HCl, até se atingir um $\text{pH} < 1$, favorecendo desta forma a reacção.

Paralelamente, prepararam-se as soluções aquosas de LiNO_3 , $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e NbCl_5 . A preparação destas soluções foi efectuada usando uma quantidade de H_2O de forma a que a proporção molar total entre TEOS e H_2O fosse de 1:8. Estas soluções aquosas foram adicionadas à solução de TEOS tendo a solução final sido mantida em agitação magnética durante mais uma hora. Posteriormente, a solução foi depositada em caixas de Petri, até uma espessura máxima de 2mm, aproximadamente, e deixadas a gelificar num exsiccador à temperatura ambiente. Todas as composições foram mantidas no exsiccador durante 2 semanas e colocadas posteriormente numa estufa a 120°C durante 3 dias. Obtiveram-se blocos monolíticos transparentes e com uma coloração amarela.

Nas amostras em estudo foram realizadas medidas de análise térmica diferencial (ATD). A figura 2.2 ilustra o resultado obtido para a amostra com composição de 1% de Sm^{3+} . A ATD é uma técnica de medição que tem por objectivo correlacionar a resposta térmica das amostras com as suas transformações estruturais, por comparação com uma amostra de referência. Como o próprio nome sugere, o princípio da ATD baseia-se em analisar uma amostra para uma temperatura crescente, tendo por comparação uma

amostra de um material inerte (tipicamente óxido de alumínio - Al_2O_3), sendo possível identificar variações endo ou exotérmicas. Neste trabalho o uso desta técnica teve como objectivo determinar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros preparados. Esta informação serviu de base à escolha da temperatura dos tratamentos térmicos a efectuar.

No sistema usado, um *Linseis Aparatus*, a amostra reduzida a pó (± 30 mg), foi cuidadosamente empacotada num porta amostras de alumina (Al_2O_3) assegurando assim, um bom contacto entre as partículas e o termopar. A análise térmica foi efectuada usando uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ tendo sido usado o Al_2O_3 (*Merck*) como amostra de referência.

O resultado da análise térmica (figura 2.2) revelou a existência de dois fenómenos endotérmicos centrados aproximadamente a 90°C e 125°C , associados com a libertação de água e grupos orgânicos e três fenómenos exotérmicos a 370 , 664 e 822°C . Estes estão relacionados com mudanças estruturais como por exemplo a passagem de gel para vidro, cristalização ou mudança de fase. Com base nestes dados realizaram-se tratamentos térmicos em todas as amostras às temperaturas de 500 , 600 , 700 , 800 e 900°C , de forma a compreender a natureza destes fenómenos.

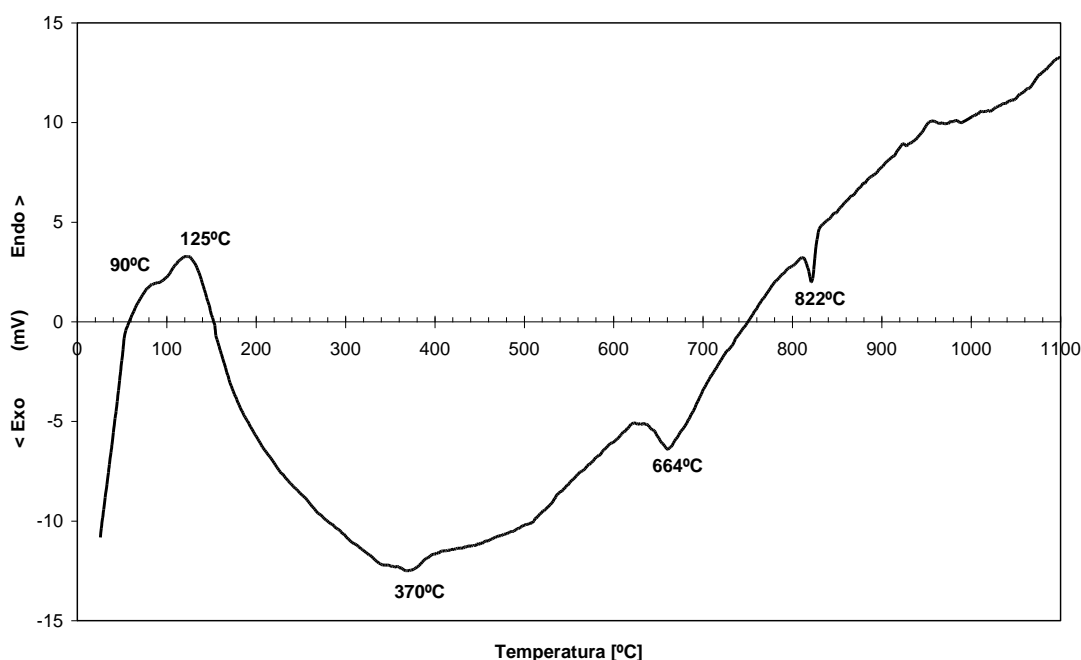


Figura 2.2 – Análise térmica diferencial efectuada na amostra com 1% de Sm^{3+} , com uma rampa de aquecimento linear de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

A figura 2.3 descreve esquematicamente o processo de secagem efectuado para obtenção das amostras base. O processo de secagem consiste num tratamento com 2 patamares, o primeiro a 250°C que tem por objectivo uma libertação lenta de grupos H₂O e orgânicos e o segundo a 500°C que tem por finalidade a libertação total dos grupos H₂O e promover a formação da rede vítrea. De acordo com os resultados obtidos por Graça e colaboradores [12, 14, 16, 17, 20, 21], este tratamento minimiza, nos tratamentos posteriores, a formação de fissuras. A taxa de aquecimento usada foi de 1.25°C/min.

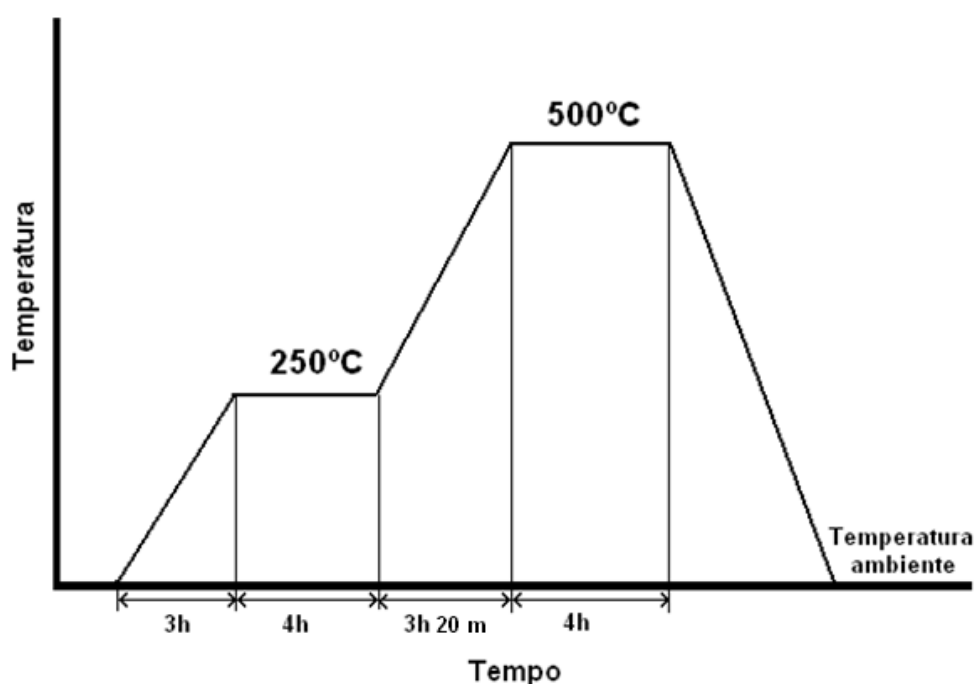


Figura 3.3 – Diagrama do processo de secagem das amostras

A preparação dos vidros cerâmicos foi efectuada através de tratamentos térmicos do vidro base a diferentes temperaturas que foram, como mencionado, escolhidas de acordo com os resultados de ATD. A figura 2.4 ilustra as etapas deste processo. As temperaturas de patamar (Ts) usadas foram: 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, utilizando uma rampa de aquecimento de 1.25 °C/min.

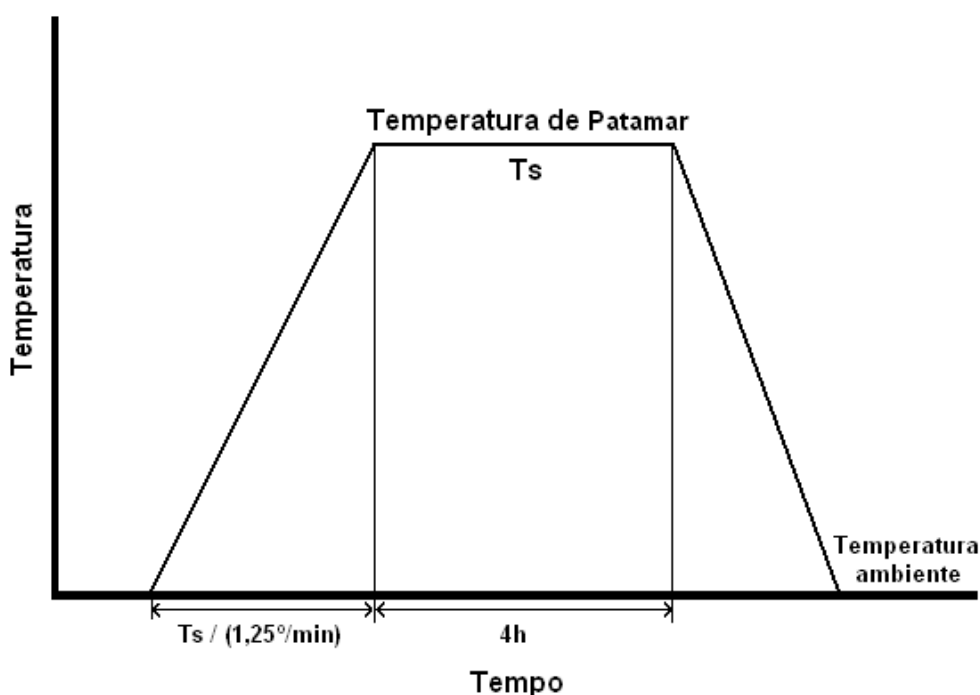


Figura 2.4 - Diagrama de tratamentos térmicos para diferentes patamares de temperatura

Desta forma, preparou-se um conjunto de 25 amostras que associam as diferentes temperaturas de tratamento e diferentes concentrações molares do ião lantanídeo. Neste trabalho, apenas 9 foram objecto de estudo (figura 2.5). A análise das restantes amostras encontra-se actualmente em curso e pretende-se que o mesmo permita estabelecer uma correlação entre a temperatura de tratamento térmico e a activação óptica do Sm^{3+} . Optou-se por apresentar neste trabalho o estudo de amostras sujeitas a:

- temperatura de tratamento térmico ao ar fixa (700°C), permitindo a variação da fracção molar do Sm^{3+} entre 0.1% e 5%
- fracção molar do ião fixa (1%), permitindo a variação da temperatura de tratamento térmico entre 500°C e 900°C

Este tipo de informação cruzada teve como principal objectivo estabelecer uma correlação preliminar entre as propriedades estruturais, ópticas e parâmetros de crescimento/tratamento térmico.

A olho nu, o aspecto morfológico das 25 amostras preparadas está ilustrado na figura 2.5, sendo que as amostras que serão analisadas com maior detalhe neste trabalho estão destacadas através do contorno vermelho.

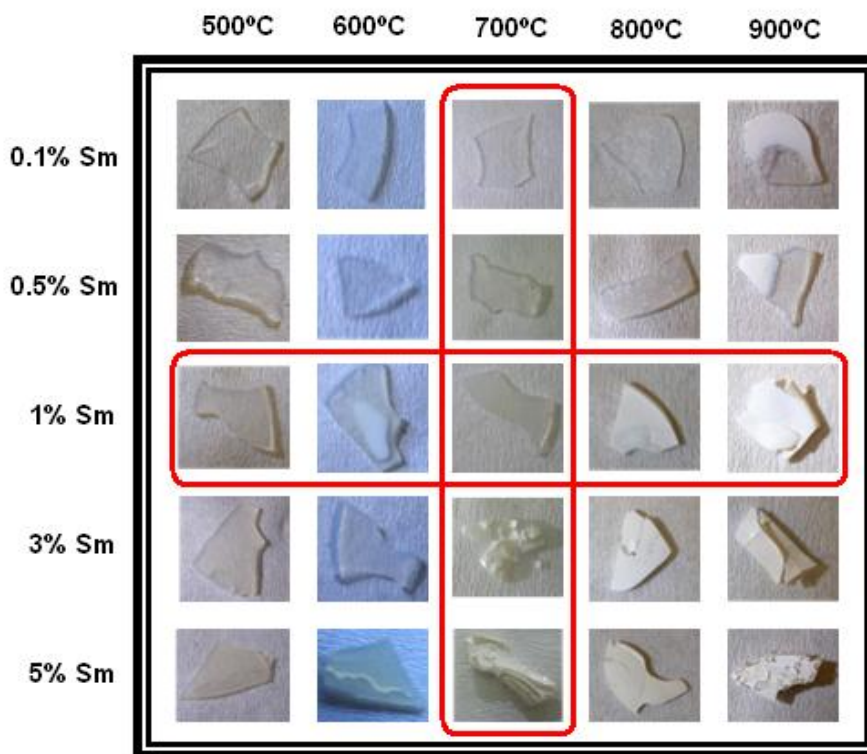


Figura 2.5 - Visualização das diferentes amostras sintetizadas com diferentes concentrações e tratadas a diferentes temperaturas (contorno vermelho indica quais as estudadas ao longo deste trabalho)

Uma análise macroscópica permite verificar que o aspecto das amostras produzidas é dependente da composição e das condições de tratamento térmico. A baixas temperaturas as amostras apresentam-se transparentes embora com o aumento da mesma seja promovida uma progressiva opacidade. De modo análogo, as amostras com menor concentração de dopante são as mais transparentes. O aumento da concentração promove também o aumento da opacidade. Simultaneamente, as amostras submetidas a temperaturas de tratamento mais elevadas e com maior concentração de samário apresentam-se, de uma forma geral, mais quebradiças. Algumas das amostras evidenciam, de forma clara, algum carácter misto em termos de aspecto visual (ex. 1% Sm^{3+} tratada a 600°C) revelando que durante o processo de tratamento térmico foram favorecidas (nalguns casos) heterogeneidades nas amostras.

3 Difracção de Raios-X (DRX)

A caracterização estrutural de uma amostra é fundamental para a interpretação e compreensão das suas propriedades. Uma das técnicas mais utilizadas para o efeito é a análise de difracção de raios-X. Esta técnica permite identificar as diferentes fases cristalinas de uma amostra através de um sistema experimental bastante simples, produzindo resultados rápidos, bastante precisos e, por ser uma técnica tipicamente não-destrutiva e barata, é bastante utilizada e desenvolvida tecnologicamente.

Quando radiação-X monocromática interage com uma estrutura periódica, cuja distância de separação é da mesma ordem de grandeza da radiação utilizada é possível observar interferência construtiva das ondas dispersas por um conjunto de planos paralelos da rede, sendo que a mesma pode ser analisada à luz da equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$. Nesta, n corresponde à ordem de difracção, λ ao comprimento de onda da radiação, d a distância de separação interatómica e θ o ângulo de Bragg [22].

Neste trabalho, os difractogramas de raios-X foram realizados à temperatura ambiente no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Para o efeito, foi utilizado um difractómetro X'Pert MPD da Philips, usando radiação-X correspondente à linha K_{α} de um alvo de cobre com $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ e com uma tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 50 mA. De modo a se inferir quanto à influência dos parâmetros de crescimento nas características estruturais das amostras em estudo, foi efectuado um estudo detalhado dos difractogramas de raios-X das 9 amostras em análise.

A figura 3.1 ilustra os difractogramas de raios-X para amostras tratadas a diferentes temperaturas, mantendo a concentração de Sm^{3+} constante (1%). Por inspecção directa, e em concordância com os resultados de ATD, identifica-se que a temperatura assume um papel preponderante na cristalização de várias fases nas amostras produzidas. A amostra tratada a menor temperatura (500°C), e como previsto, não evidencia qualquer fase cristalina. O aumento da temperatura de tratamento térmico promove o aparecimento de fases cristalinas nas amostras evidenciadas pela observação de máximos de difracção que foram indexados utilizando a base de dados do centro internacional para a difracção (JCPDS). Os arranjos estruturais nas amostras sintetizadas diferem para as diferentes temperaturas de tratamento. Para temperaturas superiores a 700 °C são detectadas como fases cristalinas maioritárias a de LiNbO_3 e

SmNbO_4 . Tratamentos térmicos para temperaturas superiores a esta promovem também o aparecimento de outras fases, entre as quais a SiO_2 que constitui a fase dominante a 900°C .

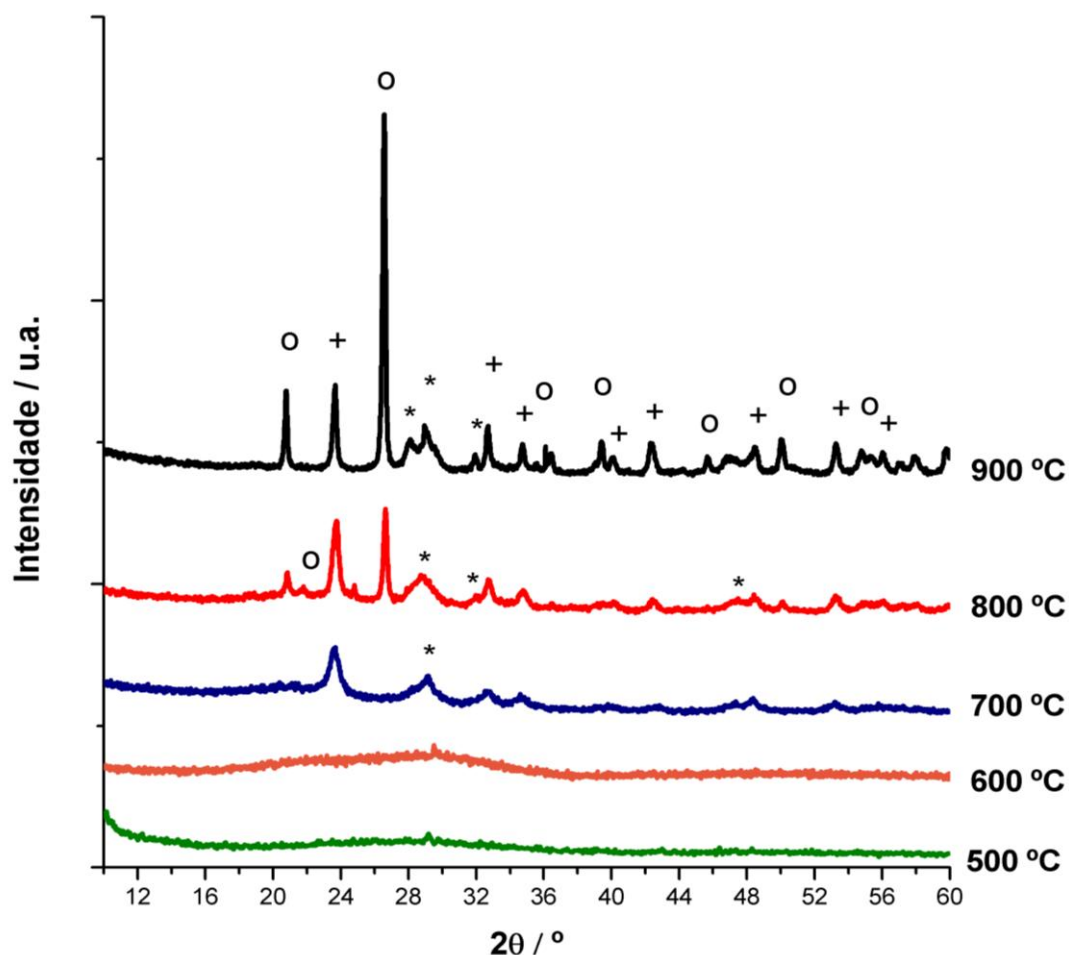


Figura 3.1 - Difractograma de raios-X das amostras com 1% de Sm^{3+} tratadas termicamente a temperaturas entre 500 e 900°C (+ - LiNbO_3 ; o - SiO_2 ; * - SmNbO_4)

O aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento na intensidade dos máximos de difracção e uma diminuição da largura a meia altura dos mesmos, que se encontram indexados às fases cristalinas de LiNbO_3 e de SmNbO_4 . Tal resultado, indica um aumento da quantidade destas fases cristalinas na matriz vítrea. Este resultado está em concordância com outros trabalhos referenciados na literatura onde as amostras foram sintetizadas com outros iões lantanídeos, tais como Er_2O_3 [5, 13, 17], Tm_2O_3 [23] e Eu_2O_3 [19, 21] e para os quais o aparecimento da fase cristalina LNbO_4

(com L a designar o íon lantanídeo em causa) depende da temperatura de tratamento térmico. Para além da temperatura, verifica-se que a formação da nova fase de LNbO_4 é também dependente da concentração do íon L^{3+} [5].

A figura 3.2 mostra os difractogramas de raios-X da série de amostras sintetizadas com diferentes concentrações de Sm^{3+} sujeitas a tratamento térmico ao ar e à temperatura constante de 700°C durante 4h. Para esta temperatura e como ilustrado na figura anterior para a composição com 1% de Sm^{3+} as fases dominantes correspondem a SmNbO_4 e LiNbO_3 .

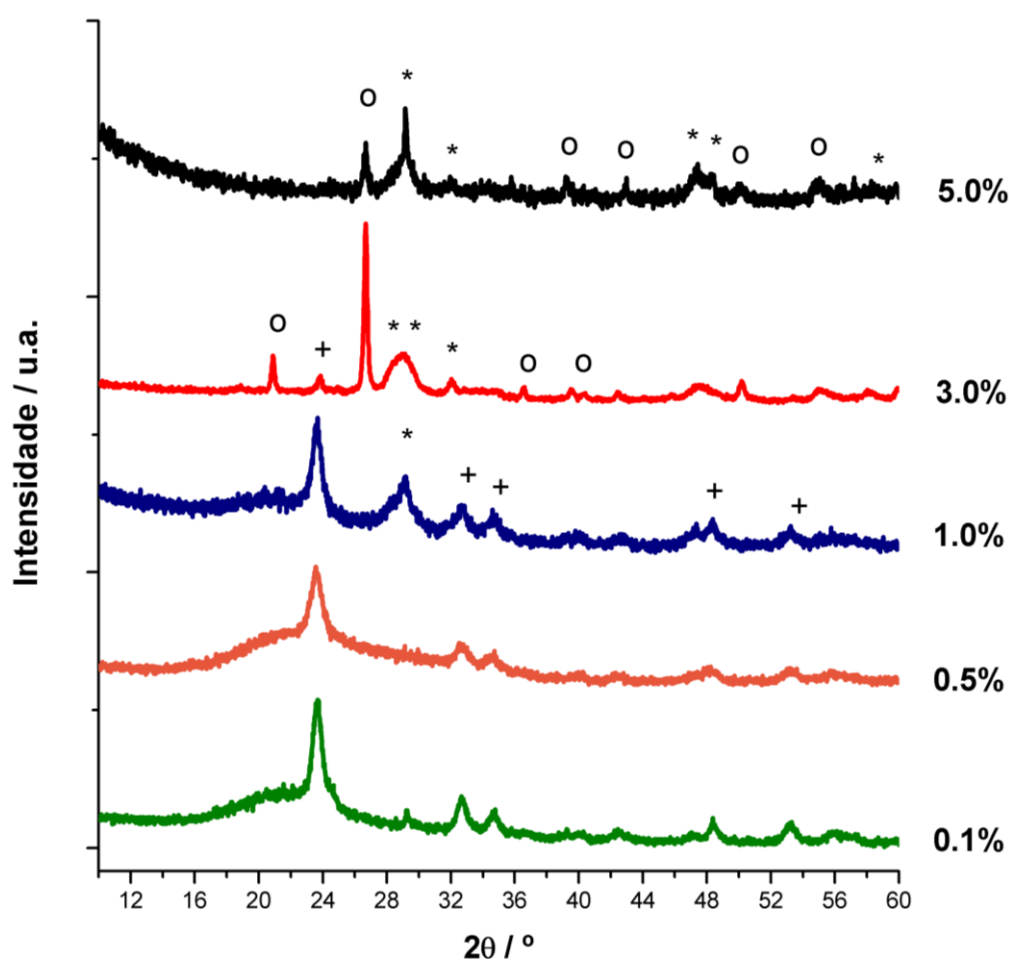


Figura 3.2 - Difractograma de raios-X das diferentes amostras com diferentes composições tratadas termicamente à temperatura de 700°C . (+ - LiNbO_3 ; o - SiO_2 ; * - SmNbO_4)

As alterações estruturais induzidas pela variação da concentração de Sm^{3+} , tratadas termicamente a 700°C , dão origem a diferentes máximos de difracção. Da figura 3.2 infere-se então que a fase cristalina do LiNbO_3 domina para as amostras com concentrações molares de samário inferiores a 3%. Com o aumento da concentração de samário observa-se uma diminuição da fase de LiNbO_3 e a formação das fases de SmNbO_4 e SiO_2 . De salientar, que o difractograma de raios-X da amostra com 5% de Samário não apresenta máximos de difracção referentes à fase de LiNbO_3 .

A diminuição da fase de LiNbO_3 e o aumento da fase de SmNbO_4 com o aumento da concentração de Sm^{3+} sugere que, para elevadas concentrações de samário, o ião Nb^{5+} tende a ligar-se preferencialmente ao Sm^{3+} , em detrimento do Li^+ .

Uma estimativa dos tamanhos médios das cristalites das diferentes fases embebidas na matriz vítrea pode ser efectuada com base na expressão e princípios de Debye-Scherrer, $\beta = 0.94\lambda / L \cos\theta$, sendo β a diferença entre a largura a meia altura para o ângulo de difracção 2θ , e a largura referente às limitações experimentais (medida em radianos), λ o comprimento de onda da radiação incidente e L o tamanho médio da cristalite. Nas tabelas 3.1 e 3.2 encontram-se registados os tamanhos médios das cristalites calculados para as diferentes fases cristalinas detectadas. Estes resultados serão comparados e discutidos com os observados em microscopia electrónica de varrimento (capítulo 4).

Tabela 3.1 - tamanho médio das cristalites calculado com base na equação de Scherrer para a amostra com 1% de Sm^{3+} tratada a várias temperaturas

1%						
Posição do Máximo ($2\theta^\circ$)	Tamanho médio das cristalites / nm	Temperatura				
		500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
23.5°	LiNbO_3	X	X	11.9	21.2	35.3
29.1°	SmNbO_4	X	X	6.0	5.1	7.5
26.6°	SiO_2	X	X	X	36.3	49.5

Tabela 3.2 - Tamanho médio das cristalites calculado com base na equação de Scherrer para as amostras das várias composições tratadas a 700°C

700°C						
Posição do Máximo (2θ)	Tamanho médio das cristalites / nm	Concentração Sm ³⁺				
		0.1%	0.5%	1%	3%	5%
23.5°	LiNbO ₃	11.7	8.9	11.9	25.6	X
29.1°	SmNbO ₄	X	X	6.0	3.9	16.9
26.6°	SiO ₂	X	X	X	39.4	31.3

Dos resultados obtidos pela equação de Scherrer verifica-se que para a amostra com 1% de Sm³⁺ o tamanho de cristalite associado à fase de LiNbO₃ aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 1). O mesmo é observado para a fase de SiO₂. Os valores de tamanho de cristalite obtidos para a fase de SmNbO₄ variam aproximadamente entre 5.1 nm e 7.5 nm, sugerindo que o aumento da temperatura de tratamento térmico não induz alterações significativas no tamanho destas cristalites.

A tabela 3.2 apresenta o tamanho de cristalite nas diferentes composições tratadas à temperatura de 700°C. Para a fase de LiNbO₃ observa-se que o tamanho de cristalite não varia significativamente com o aumento da concentração de Sm³⁺ até ao valor de 1% molar. A amostra com 3% de Sm³⁺ apresenta o valor de tamanho de cristalite mais elevados. Este facto indica que a concentração do ião samário existente no vidro influencia o tamanho da cristalite de LiNbO₃. Os valores calculados sugerem a existência de um valor óptimo de concentração de Sm³⁺ para o qual o tamanho de cristalite de LiNbO₃ é máximo. Em relação ao tamanho de cristalite da fase de SmNbO₄, os cálculos efectuados para o ângulo de 29.1°, mostram um valor máximo para a amostra com 5% de Sm³⁺. Contudo, é necessário referir que o espectro de difracção de monocristais de SmNbO₄ apresenta, nesta região espectral, dois máximos de difracção muito próximos (2θ = 28.12 e 28.95 – JCPDS ref. 00-022-1303). Estes máximos foram apenas completamente resolvidos para a amostra com 1% de Sm³⁺, tratada a 900°C (figura 3.1). Nas restantes amostras, o difractograma de raios X apenas apresenta um máximo, com uma largura a meia altura elevada sugerindo que este provém da sobreposição destes dois máximos. Assim, o uso deste pico para o cálculo do tamanho de cristalite induzirá

um erro que é necessário ter em consideração. Para comprovar esta hipótese calculou-se o tamanho de cristalite, associado a esta fase na amostra com 3% de Sm^{3+} , para $2\theta=31.98$ obtendo-se o valor de 18.45nm. Em relação à fase de SiO_2 , detectada nas amostras com maior concentração de Sm^{3+} , verificou-se que esta apresenta o maior tamanho de cristalite de todas.

Da análise dos difractogramas de raios-X verificou-se ainda que o aumento da temperatura de tratamento induz um aumento da cristalização das fases de LiNbO_3 , SmNbO_4 e SiO_2 . As amostras tratadas a mais baixas temperaturas (500°C e 600°C) apresentam um carácter mais amorfo, enquanto que os tratamentos à temperatura de 700°C é visível a fase da fase cristalina de LiNbO_3 e também de SmNbO_4 , sendo que a 800°C também está presente a fase de SiO_2 . O aumento da temperatura induz um aumento do tamanho médio dos cristalites para as fases de LiNbO_3 e de SiO_2 , enquanto que para a fase de SmNbO_4 o tamanho dos mesmos tende a manter-se constante (tabela 2.1).

4 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

A análise do aspecto morfológico de uma amostra é particularmente importante quando se pretende efectuar uma correlação das propriedades de um material com as técnicas, parâmetros e condições de crescimento. Neste sentido, recorre-se, para análises da topologia e da morfologia das amostras a técnicas de microscopia. A microscopia óptica é consideravelmente insuficiente, limitada por princípios físicos e tecnológicos, para observar ao pormenor tais características. As principais desvantagens desta técnica residem no facto de possuir uma profundidade de campo muito baixa para escalas muito pequenas, e ainda de não ser possível obter uma resolução tipicamente inferior a $0.2\ \mu\text{m}$ devido a fenómenos ópticos como a difracção da radiação.

A microscopia electrónica, como o nome indica, utiliza electrões para formar uma imagem da amostra. O facto de se utilizar electrões, traz diversas vantagens, pois sendo partículas carregadas negativamente é possível controlar a sua energia acelerando-as através de um potencial eléctrico regulável, assim como utilizar lentes magnéticas que não possuem tantas limitações como as ópticas, permitindo então obter resoluções e profundidade de campo muito superiores. Além disso é uma técnica que para além de uma caracterização morfológica permite, qualitativamente, efectuar análise química às superfícies (livre e de fractura).

O princípio desta técnica consiste basicamente em fazer incidir um feixe de electrões, acelerados a partir de um potencial eléctrico muito elevado (tipicamente entre 50kV e 1MV), na superfície da amostra, na qual deve ser depositada uma camada de carbono que actua como condutor. A interacção dos electrões altamente energéticos com a amostra pode dar origem a diferentes efeitos, como ilustra a figura seguinte.

As amostras em estudo foram observadas por MEV no microscópio electrónico de varrimento SU-70 Hitachi, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. Foi usada a tensão de aceleração de 25.0 kV, tendo as amostras sido previamente cobertas com uma camada de carbono e colocadas no porta-amostras do sistema em alto vácuo. As imagens obtidas por electrões retrodispersos estão indicadas nas figuras 4.2 e 4.3.

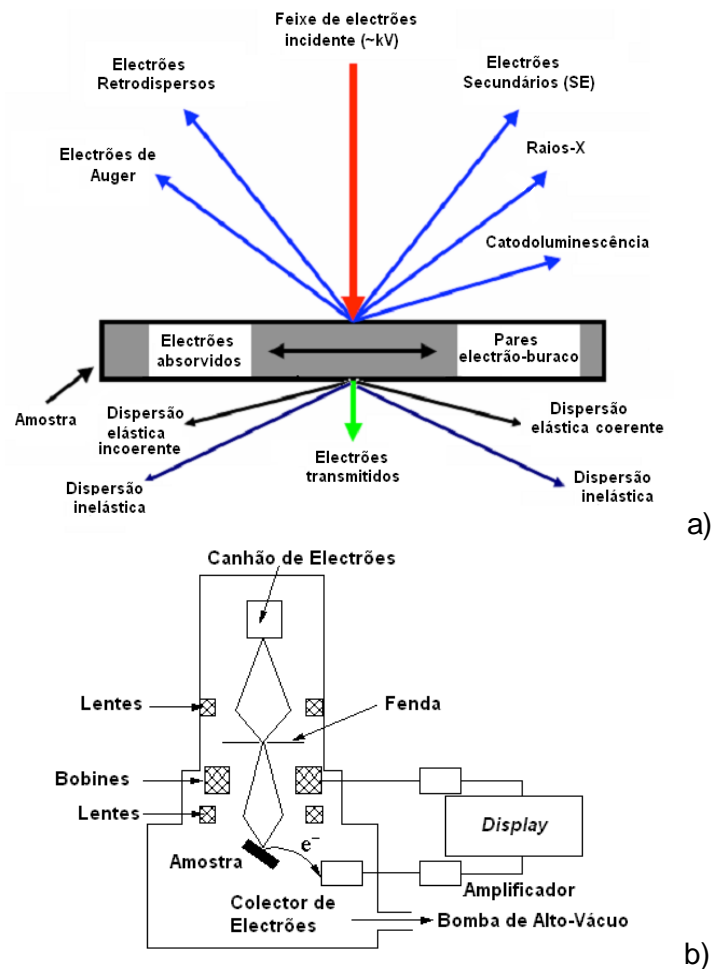


Figura 4.1 – a) Fenómenos resultante da interação de electrões muito energéticos com a matéria (imagem adaptada [24]); b) esquema de um sistema de MEV (imagem adaptada [25])

A figura 4.2 ilustra as micrografias para as amostras dopadas com 1% de Sm^{3+} para diferentes temperaturas de tratamento. A micrografia da amostra tratada a 500°C não revela, a presença de partículas. Na amostra tratada a 600 °C já é possível a identificação da presença de algumas partículas, embora com dimensões bastante reduzidas (<50nm). O aumento da temperatura de tratamento e consequente formação de fases cristalinas altera significativamente o aspecto da morfologia de superfície. A amostra tratada a 700 °C mostra uma grande abundância de partículas com uma geometria aproximadamente esférica e também a presença de alguns agregados. As figuras 4.2.d1 e 4.2.d2 revelam que a amostra tratada a 800 °C possui diversas partículas com dimensões de ~50 nm e agregados relativamente grandes, debaixo (ou embebidos) na matriz vítrea. A 900 °C torna-se impossível observar com clareza as dimensões das partículas e/ou agregados, ainda que abundantes, onde a matriz vítrea assume um claro destaque impossibilitando uma melhor visualização.

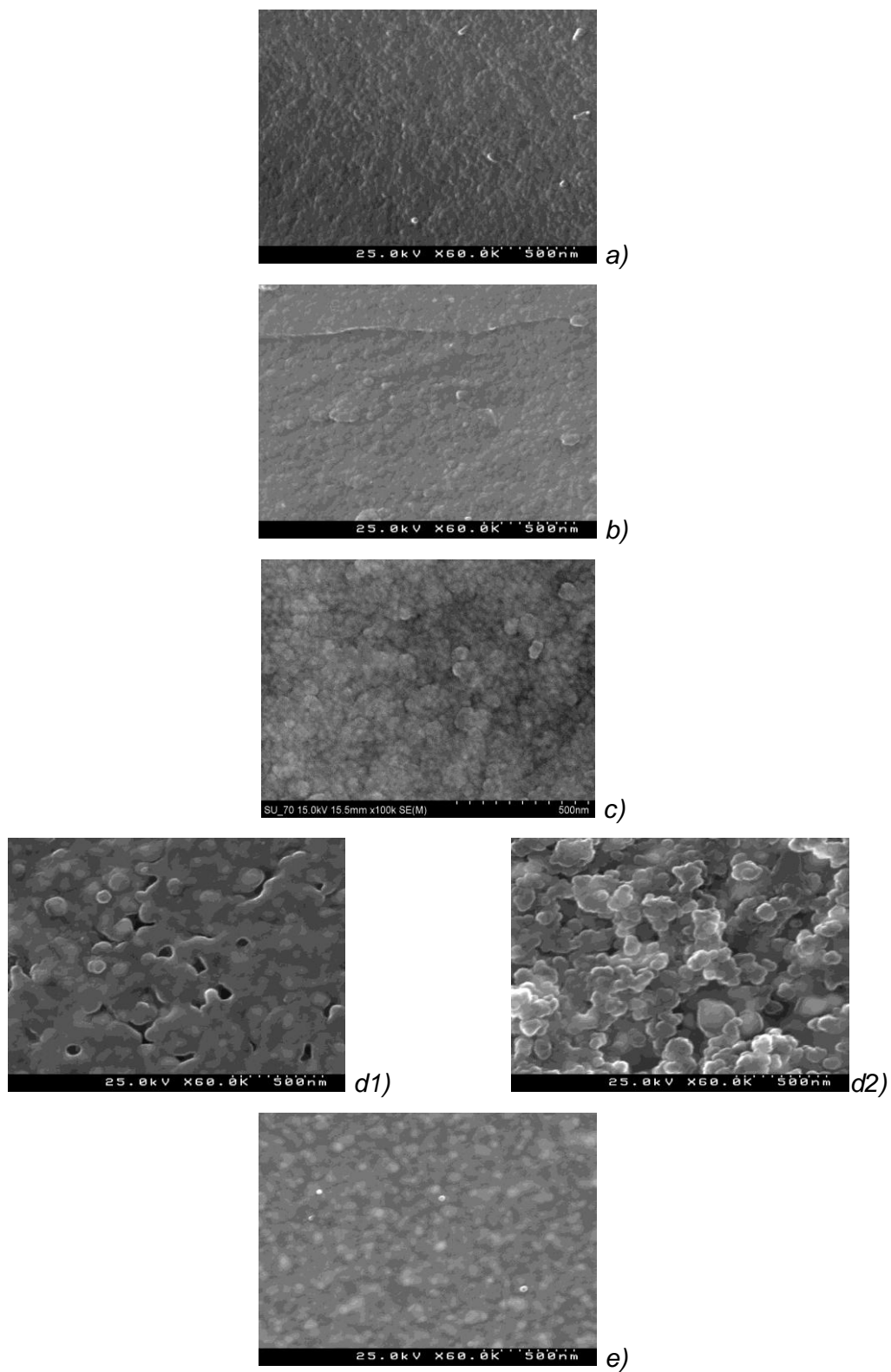


Figura 4.2 – Micrografias da superfície das amostras com 1% de Sm^{3+} tratadas a: a) 500°C; b) 600°C; c) 700°C; d1) 800°C; d2) 800°C – superfície de fractura; e) 900°C

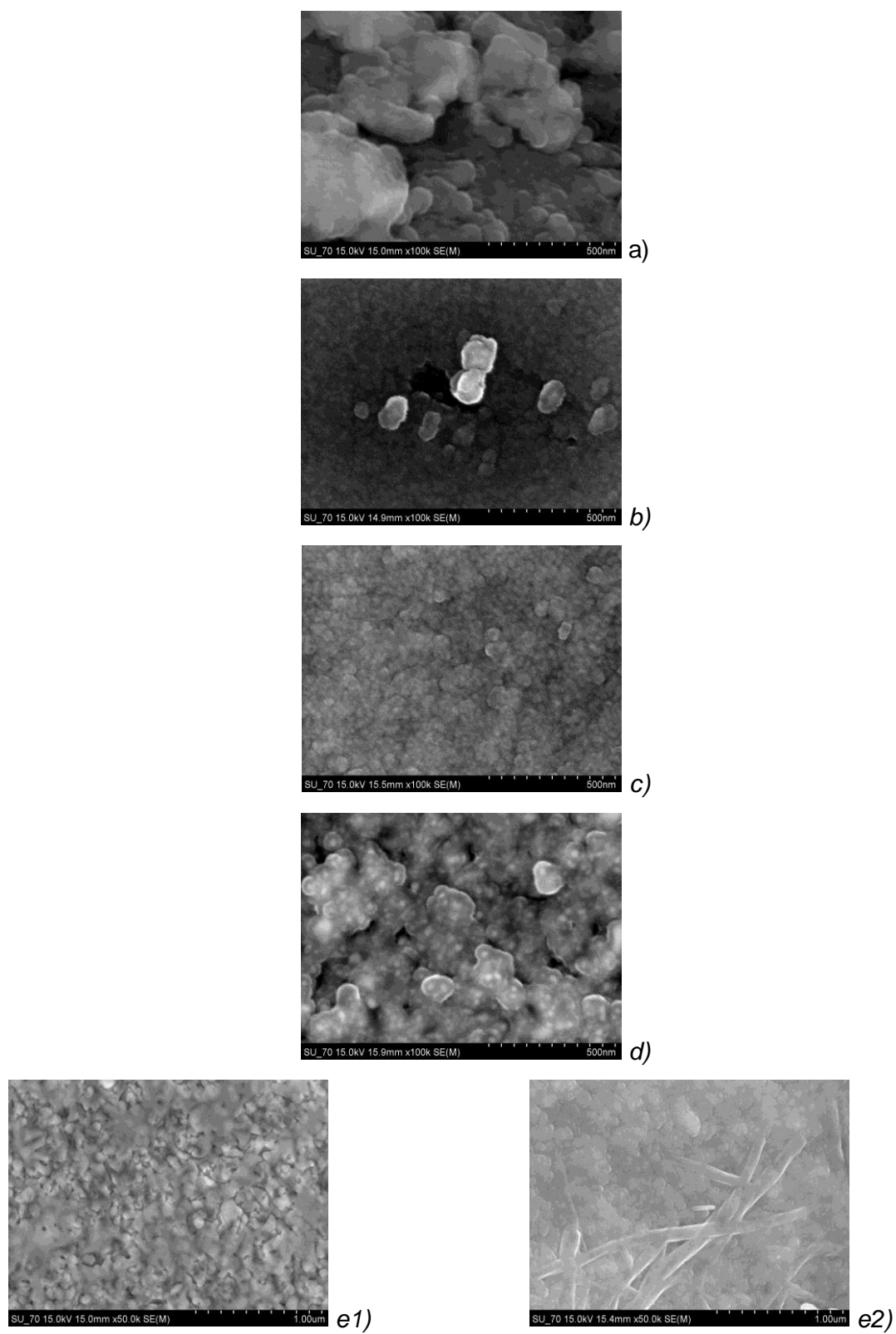


Figura 4.3 – Micrografias da superfície das amostras tratadas a 700°C com concentrações de Sm^{3+} de: a) 0.1%; b) 0.5%; c) 1.0%; d) 3.0%; e1) 5.0% (superfície); e2) 5.0% (fractura).

O efeito da alteração da morfologia da superfície das amostras com o aumento da concentração do íon lantanídeo é apresentado na figura 4.3. Para a amostra de menor concentração observou-se a existência de partículas com tamanhos de aproximadamente 50 nm, formando aglomerados com tamanhos superiores a 500 nm. Na amostra com 0.5% de Sm^{3+} (figura 4.3.b) as partículas apresentam um tamanho superior, relativamente à amostra anterior. Não se detectaram, nesta amostra, aglomerados como os observados na amostra com 0.1% de Sm^{3+} . Na amostra com 3% de Sm^{3+} observou-se a existência de um elevado número de partículas de tamanho inferior a 50 nm embebidas na matriz vítrea. O mesmo comportamento foi detectado na amostra com 5% de Sm^{3+} . Contudo, a análise da superfície de fractura desta composição revelou a existência de dois diferentes tipos de estruturas, bastonetes e partículas com uma geometria próxima da esférica (figura 4.3.e2).

As figuras seguintes mostram a análise de espectroscopia de dispersão de energias (EDS) da superfície das amostras com 3% de Sm^{3+} tratada termicamente a 700°C e da amostra com 5% de Sm^{3+} tratada à mesma temperatura. As imagens de EDS, em comparação com as imagens microscópicas formadas pelos electrões secundários, permitem efectuar uma microanálise da composição química de diferentes fases ou estruturas morfológicas observadas no MEV. Tal é possível através dos raios-X emitidos pelos átomos da amostra, resultantes da interacção dos electrões altamente energéticos com a amostra. Assim, observando a figura 4.4.a, correspondente à amostra sintetizada com 3% Sm^{3+} e tratada a 700°C, é possível observar diversas partículas com dimensões inferiores a 50 nm embebidas na matriz vítrea. Contudo, pela análise das imagens de EDS, não é possível inferir acerca da natureza química dessas mesmas partículas, já que não se consegue observar uma correlação visual entre a distribuição dos diferentes elementos presentes e a imagem formada pelos electrões secundários.

Para a amostra com 5% de Sm^{3+} tratada a 700°C (figura 4.5), para a qual se observa a formação de uma fase com uma morfologia bastante interessante, bastonetes, não foi igualmente possível deduzir a que composição química correspondia, assim como dos agregados de pequenas partículas embebidos na matriz vítrea semelhante à amostra anterior. Contudo, em ambos os casos, os resultados de EDS sugerem uma distribuição homogénea dos diferentes elementos (Si, Nb e Sm) na região da amostra observada.

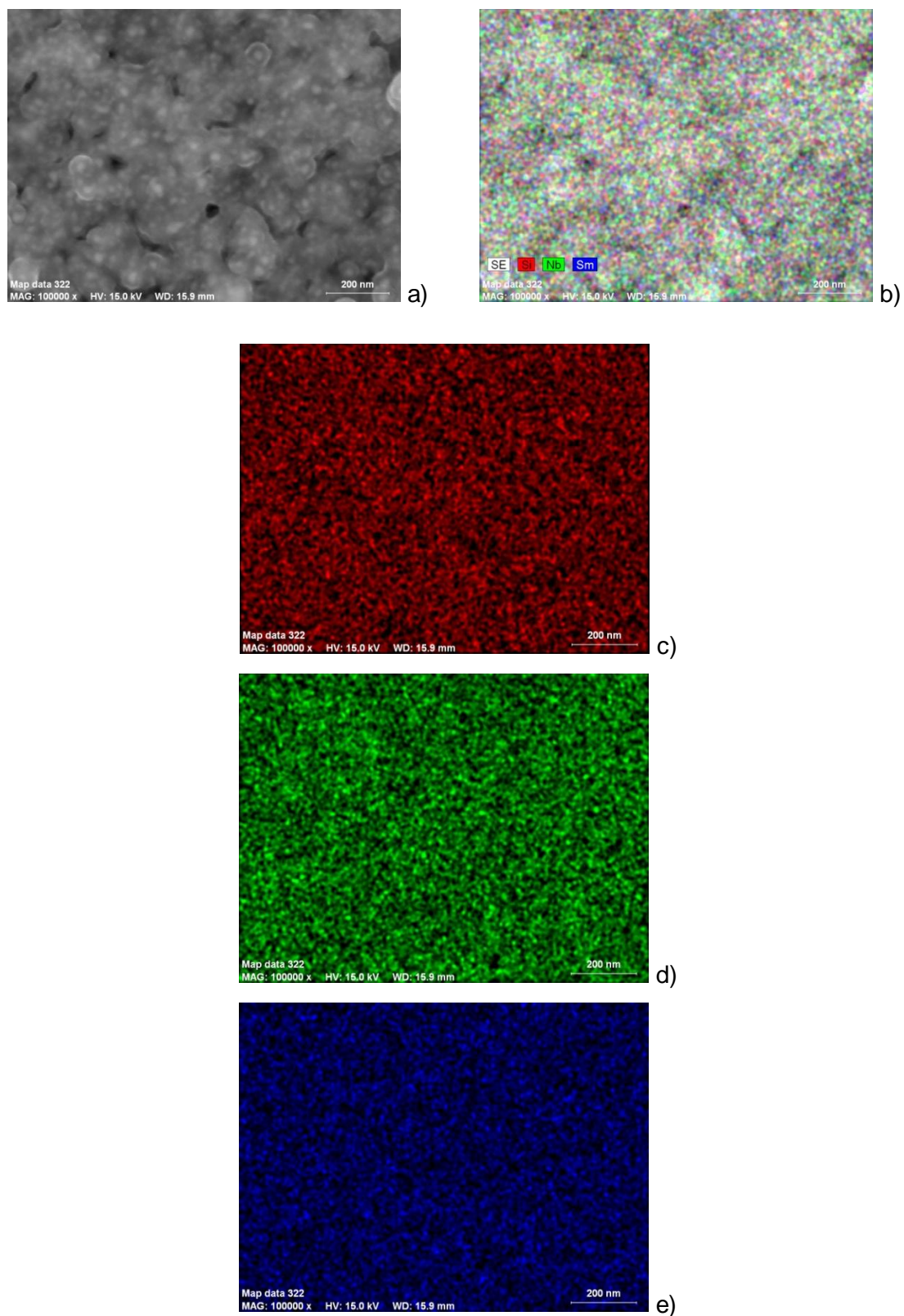


Figura 4.4 – Amostra com 3% Sm^{3+} tratada a 700°C - a) Imagem da superfície obtida através de electrões secundários; b) Sobreposição da imagem de electrões secundários, com o EDS de Si, Nb e Sm; c) Imagem EDS do Si; d) Imagem EDS do Nb; e) Imagem EDS do Sm;

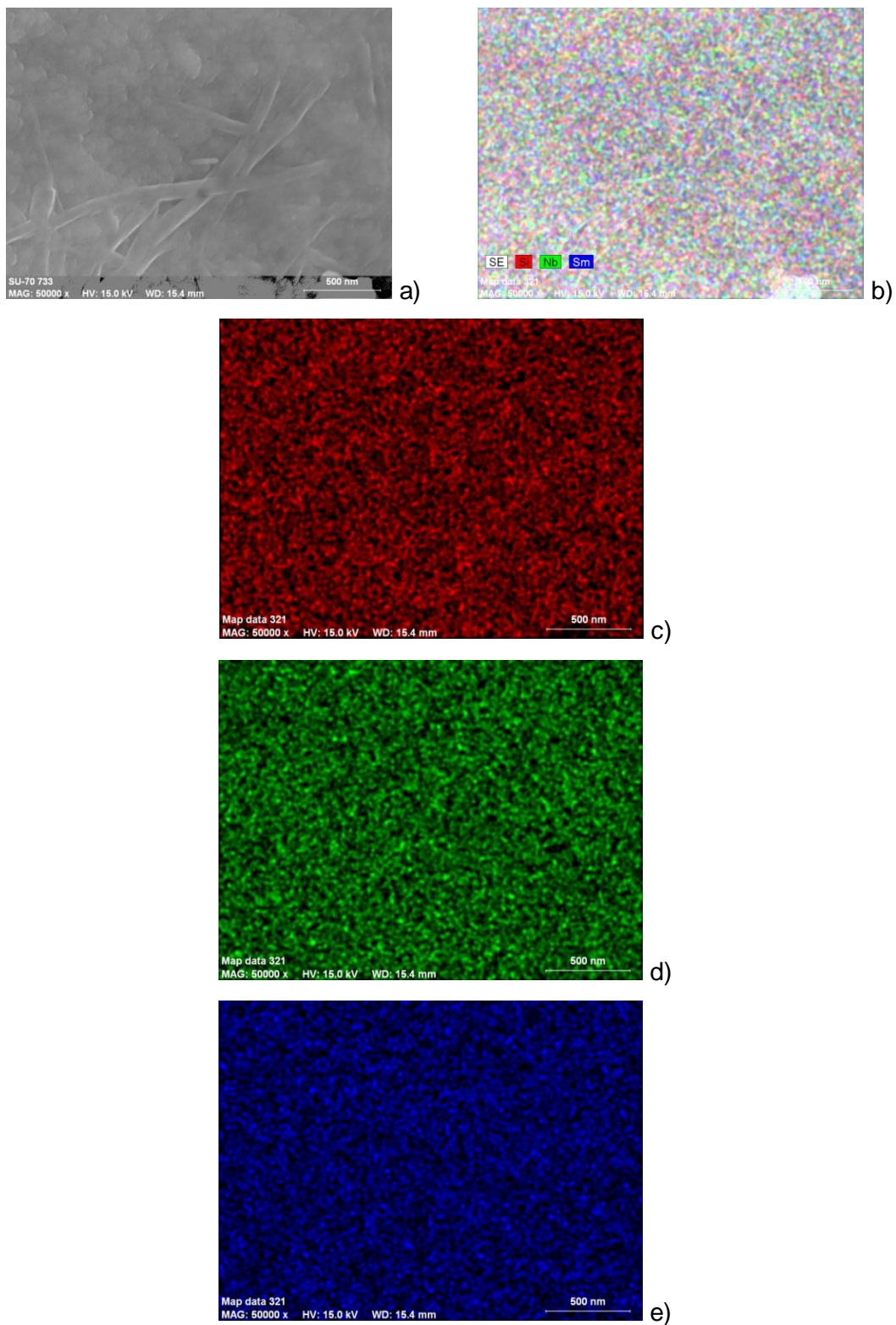


Figura 4.5 – Amostra com 5% de Sm^{3+} tratada a 700°C - a) Imagem da superfície obtida através de electrões secundários; b) Sobreposição da imagem de electrões secundários, com o EDS de Si, Nb e Sm; c) Imagem EDS do Si; d) Imagem EDS do Nb; e) Imagem EDS do Sm;

A análise das amostras por MEV, permitiu estudar a morfologia da superfície, o tamanho e forma das partículas e agregados. A análise de EDS não nos permitiu concluir acerca da natureza química de algumas partículas, contudo pode ser efectuada uma correlação com o que foi observado na análise por difracção de raios-X.

Em concordância com o observado por DRX, para as amostras com 1% de Sm^{3+} , verificou-se através da MEV que as amostras tratadas a 500 °C e 600 °C possuem um carácter amorfo bastante acentuado, sendo que a presença de partículas não é observada de forma significativa. A amostra tratada termicamente a 700 °C revela a presença de algumas partículas com dimensões inferiores a 50 nm e poucos agregados, como esperado pela análise do DRX. Para temperaturas superiores (800 °C e 900 °C), a cristalinidade das amostras continua a aumentar, verificando-se claramente um aumento do número de partículas e da formação de agregados relativamente grandes (>100 nm). Tal comportamento está em concordância com o que se verificou através dos resultados da difracção por raios-X das mesmas amostras. Relativamente ao tamanho das cristalites calculados através da equação de Debye-Scherrer (tabelas 3.1 e 3.2), verifica-se que os resultados obtidos não estão de acordo com o observado em MEV em valor absoluto (as micrografias demonstram uma subestimação do tamanho médio para DRX). Contudo, é possível verificar que a tendência de aumento do tamanho com o aumento da temperatura de tratamento e concentração do ião Sm^{3+} é comum para ambas as análises. Comparando ainda as imagens microscópicas com o aspecto visual das amostras a olho nu, verifica-se que o observado aumento do tamanho das partículas está associado à passagem do aspecto transparente para opaco.

Relativamente às amostras tratadas a 700 °C e contendo diferentes concentrações de Sm^{3+} , verifica-se também que os resultados obtidos através de DRX estão de acordo com o observado em MEV. De facto, para as amostras com concentrações de Sm^{3+} de 0.1% e 0.5%, observa-se a existência de partículas bastante pequenas (<50nm), sendo que para 0.5% se observam agregados mais pequenos, em concordância com o que foi calculado no capítulo 4. Para 1% de Sm^{3+} , verifica-se que existem muito mais partículas aglomeradas em agregados maiores. Para concentrações de 3% e 5% de Sm^{3+} , observa-se claramente a existência de pequenas partículas que se tendem a aglomerar dando origem a agregados de forma esférica e com base nos resultados da análise por DRX sugere-se que correspondam a SmNbO_4 , embora a análise por EDS não consiga comprovar (nem excluir) essa hipótese.

5 Espectroscopia de Raman

A caracterização óptica de uma amostra é um tipo de análise fundamental para compreender muitas das suas propriedades. Quando um sólido é iluminado com radiação electromagnética de intensidade I_0 , a intensidade do feixe é atenuada após o mesmo ter atravessado a amostra, isto é, a intensidade I_T correspondente à intensidade do feixe transmitido é inferior à intensidade I_0 (I_T é frequentemente expressa pela lei de Beer-Lambert, $I_T = I_0 \exp(-\alpha d)$, onde α é o coeficiente de absorção e d a espessura da amostra) [26, 27]. Os processos que contribuem para a atenuação correspondem a:

- Absorção - se a frequência da radiação for ressonante com a transição de um estado electrónico fundamental para um estado excitado no sólido. Parte desta intensidade é emitida a menores frequências dando lugar à fotoluminescência (capítulo 6);

- Reflexão – ocorre a partir das superfícies externas e internas da amostra;

- Dispersão – a luz pode ser dispersa em várias direcções através de processos elásticos (à mesma frequência que a radiação do feixe incidente) ou não elásticos (a menores ou maiores frequências que a do feixe incidente) [26, 27]. Este último processo de dispersão não elástica de fótons por uma dada excitação do material designa-se por dispersão Raman, e é sobre ele que se centra a análise deste capítulo.

A excitação implícita na espectroscopia Raman é frequentemente considerada como os modos vibracionais dos átomos do material (excitações vibracionais, fonões) e, na actualidade, esta técnica é uma das mais importantes de caracterização de materiais. A espectroscopia Raman é sensível aos arranjos atómicos e ligações químicas mas é essencialmente utilizada na caracterização estrutural por ser mais sensível às ligações do que à composição química.

Nesta técnica faz-se incidir sobre a amostra um feixe intenso de radiação monocromática, cujo campo eléctrico conduz a uma distorção da nuvem electrónica da amostra com o conseqüentemente armazenamento de energia por parte das ligações químicas. Quando a onda passa, a subsequente relaxação da nuvem electrónica conduz a que a energia armazenada seja radiada. O processo pode ser visualizado de uma forma simplificada através da analogia com o sistema de uma molécula diatómica.

Considerando uma descrição clássica com a radiação incidente de frequência ν_0 descrita por $E = E_0 \cos(2\pi \nu_0 t)$ esta induz um momento dipolar $P = \alpha E$, com α a polarizabilidade do material. Assim, se a molécula vibra com uma frequência ν_m , o deslocamento nuclear dq pode ser descrito por $dq = q_0 \cos(2\pi \nu_m t)$, onde q_0 designa a amplitude de vibração. Assumindo que a modulação da polarizabilidade pelo deslocamento em questão é pequena, pode a mesma ser expandida em série de Taylor em função de dq , cujo desenvolvimento até ao termo de 1ª ordem conduz a [26]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 dq$$

(Eq. 5.1)

Assim, sendo $P = \alpha E$ e fazendo as respectivas substituições, facilmente se demonstra [26]:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot \frac{E_0 q_0}{2} \cdot \cos(2\pi [\nu_0 - \nu_m] t) \cdot \cos(2\pi [\nu_0 + \nu_m] t)$$

(Eq. 5.2)

A polarização induzida contém termos que correspondem a dipolos oscilantes que radiam luz à frequência da radiação incidente, ν_0 (dispersão de Rayleigh), à diferença e soma de frequências, $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ correspondentes à dispersão Raman. $\nu_0 - \nu_m$ corresponde ao desvio de Stokes e $\nu_0 + \nu_m$ ao desvio Anti-Stokes [26, 27], ilustrado na figura 5.1.

A extensão desta análise referente à molécula diatómica às vibrações nos cristais requer ainda que se considere que ocorre transferência de momento entre os fótons incidentes $\hbar \vec{k}_0$ e o modo vibracional (momento do cristal $\hbar \vec{q}$) de tal modo que os fótons dispersos possuam energia e momento expressos por $\hbar \omega_{disperso} = \hbar \omega_0 \pm \hbar \omega_{fonão}$ e $\hbar \vec{k}_{disperso} = \hbar \vec{k}_0 \pm \hbar \vec{q}_{fonão}$ conforme requerido pelas leis de conservação de energia e momento. No caso da dispersão de Stokes ocorre a criação de um fonão e no de Anti-Stokes a aniquilação [26, 27].

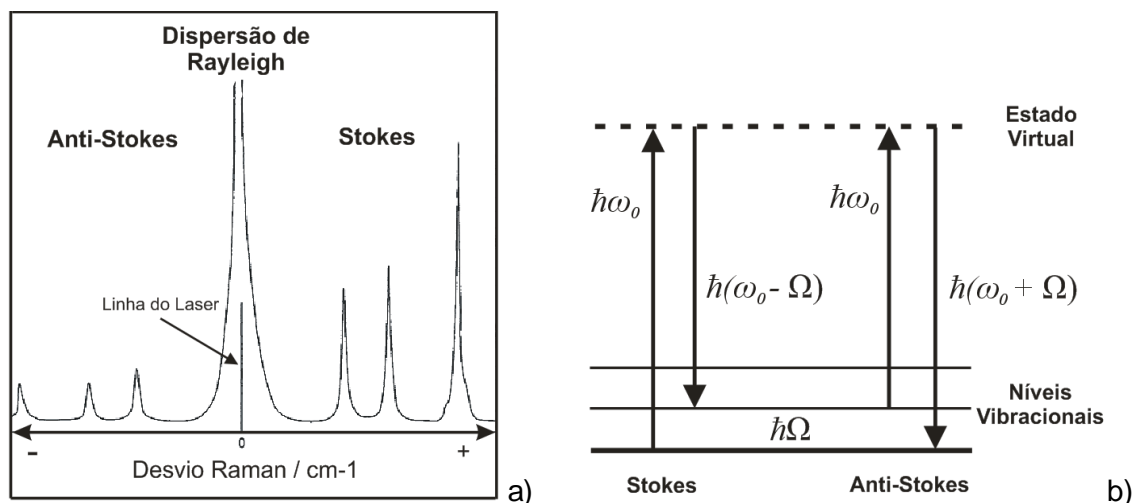


Figura 5.4 – a) Exemplo de um espectro Raman com a representação da Dispersão de Rayleigh e Desvios de Stokes e Anti-Stokes (adaptada de [26]); b) Desvios de Stokes e Anti-Stokes

No trabalho em questão foi utilizada, como fonte de excitação, a linha 488 nm de um laser de Ar^+ . O feixe foi focado na amostra através de um microscópio óptico Olympus com uma objectiva de 50x. Os espectros foram registados à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão. Foi utilizado um tempo de acumulação de 60 segundos e os espectros foram registados no intervalo de números de onda entre 100 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} .

A figura 5.2 ilustra os espectros obtidos para as amostras com 1% de Sm^{3+} , tratadas termicamente a diferentes temperaturas. Apenas se indicam os resultados para as amostras que apresentam fases cristalinas. À semelhança do observado em DRX, o aumento da cristalinidade das amostras é visível a partir das amostras tratadas a 700°C . O aparecimento de modos vibracionais a esta temperatura é, em concordância com as medidas de DRX, essencialmente dominado por vibrações NbO_4 ou NbO_6 associados às fases cristalinas presentes de SmNbO_4 e LiNbO_3 , como se identifica na tabela 5.1. Em concordância com o detectado por DRX e MEV o aumento de número de cristalites observadas para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas é visualizado por uma maior intensidade dos modos de vibração. Simultaneamente, identifica-se a presença de modos adicionais que, em concordância com as medidas de DRX se associam à presença da SiO_2 . A assinatura da frequência dos modos vibracionais foi efectuada com base numa comparação com trabalhos científicos documentados na literatura, sintetizada na forma apresentada na tabela 5.1.

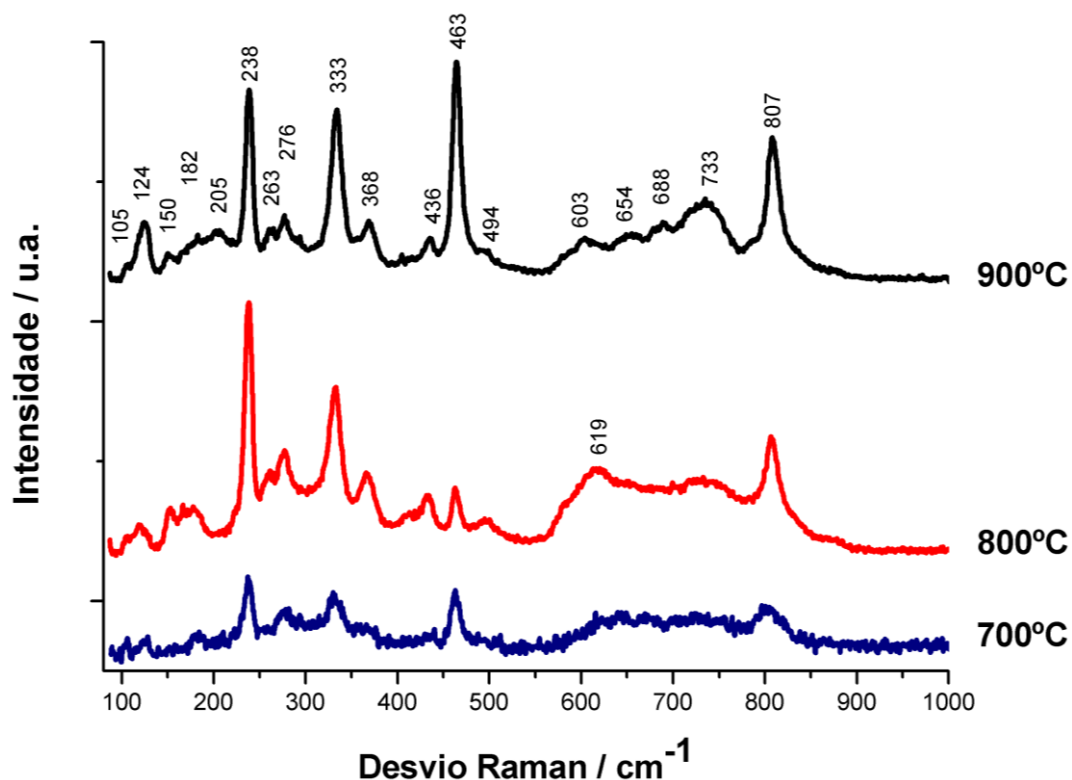


Figura 5.2 – Espectro Raman das amostras com 1% de Sm^{3+} tratadas a diferentes temperaturas

Tabela 5.1 – Frequências Raman (cm^{-1}) dos picos das amostras dopadas com 1% de Sm^{3+}

700 °C	800 °C	900 °C	Identificação	
	105	105	SiO_2	[21]
	124	124	SiO_2	[12, 28]
	150	150	NbO_6 - LiNbO_3	[12, 17, 21, 29]
	182	182	NbO_6 - LiNbO_3	[17, 21, 29]
	205	205	SiO_2	[12, 28]
238	238	238	NbO_6 - LiNbO_3	[12, 17, 21, 29]
263	263	263	NbO_6 - LiNbO_3	[17, 21, 29]
276	276	276	NbO_6 - LiNbO_3	[12, 21, 29]
333	333	333	NbO_4 - SmNbO_4	[12, 21]
368	368	368	NbO_6 - LiNbO_3	[12, 17, 21, 29]
	436	436	NbO_6 - LiNbO_3	[12, 17, 21, 29]
463	463	463	SiO_2	[12, 21, 28]
494	494	494	SiO_2	[28]
		603	NbO_6 - LiNbO_3	[29, 30]
619	619		NbO_6 - LiNbO_3	[12, 21, 30]
		654	NbO_6 - LiNbO_3	[30]
		688	SiO_2	[12, 28]
	733	733	NbO_4 - SmNbO_4	[12]
807	807	807	NbO_4 - SmNbO_4	[21, 30, 31]

A figura 5.3 ilustra os espectros de Raman para as amostras tratadas a 700°C com diferentes concentrações de Sm^{3+} .

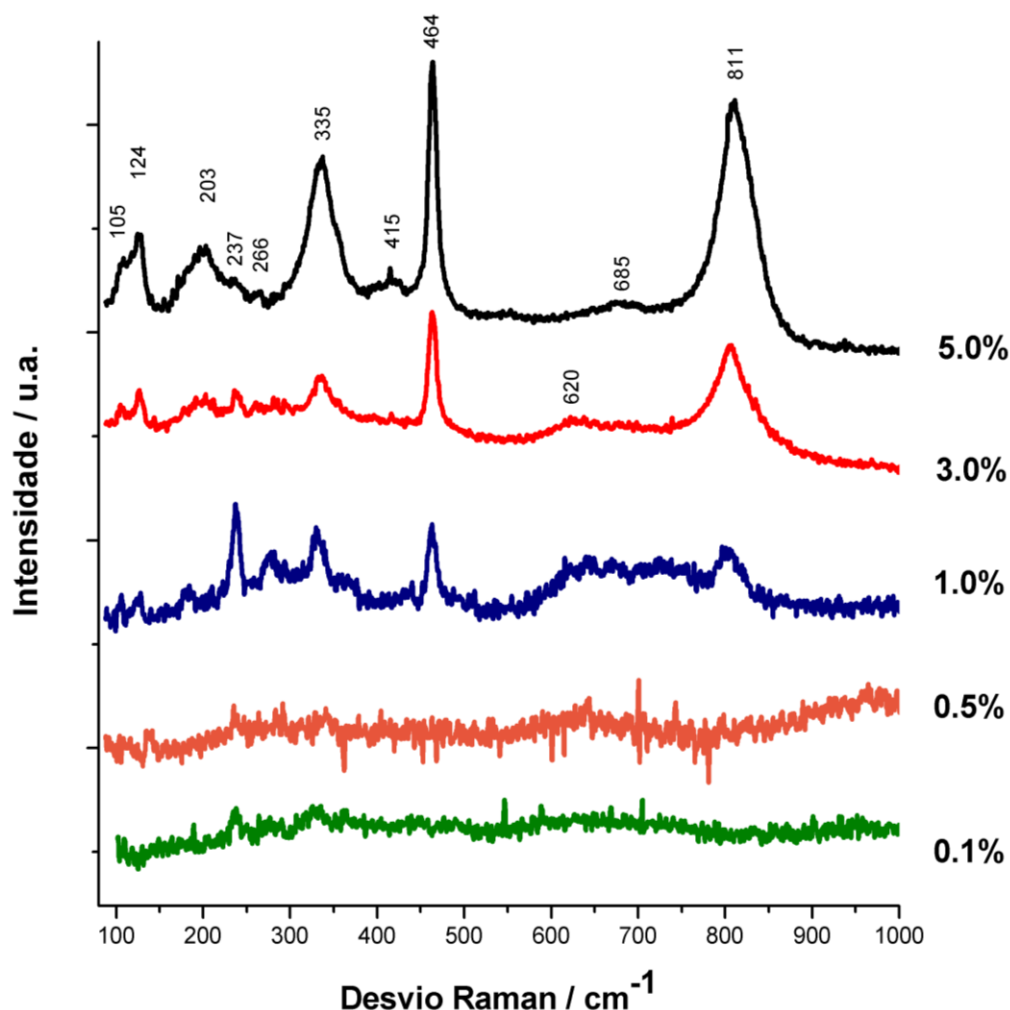


Figura 5.3 – Espectro Raman das amostras tratadas a 700°C, sintetizadas com diferentes concentrações de Sm^{3+}

A identificação de modos vibracionais nas amostras ocorre apenas para valores superiores a 1% de Sm^{3+} . De facto, embora por DRX se tenha observado fases cristalinas nas amostras com menor concentração de Sm^{3+} , os resultados de Raman, sugerem, à semelhança do MEV, uma baixa concentração de cristalites embebidas da matriz amorfa. O aumento da concentração do ião lantanídeo promove o aumento da concentração de cristalites sendo que, para além de modos associados à presença da SiO_2 , os modos Nb-O dominam nas amostras de 3% e 5% de Sm^{3+} . Contudo, e como esperado, alguns dos modos associados às vibrações NbO_6 frequentemente observados em amostras de LiNbO_3 (ex. 237 cm^{-1}) praticamente não surgem na amostra de 5% em concordância com a ausência desta fase cristalina. Claramente, nesta amostra modos vibracionais de

ligações Nb-O noutras configurações são favorecidos, entre os quais o NbO₄. A tabela 5.2 sintetiza a informação observada.

Tabela 5.2 – Frequências Raman (cm⁻¹) dos picos das amostras tratadas a 700 °C

1% Sm³⁺	3% Sm³⁺	5% Sm³⁺	Identificação	
105	105	105	SiO ₂	[21]
124	124	124	SiO ₂	[12, 28]
203	203	203	SiO ₂	[12, 28]
237	237	237	NbO ₆ - LiNbO ₃	[12, 17, 21, 29]
266	266	266	NbO ₆ - LiNbO ₃	[17, 21, 29]
335	335	335	NbO ₄ - SmNbO ₄	[12, 21]
	415	415	SiO ₂	[12, 21]
464	464	464	SiO ₂	[12, 21, 28]
620	620		NbO ₆ - LiNbO ₃	[12, 21, 30]
		685	SiO ₂	[12, 28]
811	811	811	NbO ₄ - SmNbO ₄	[21, 30, 31]

6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Como foi referido no capítulo anterior, quando ocorre a interacção de fótons com um determinado material podem ocorrer vários fenómenos, entre os quais a fotoluminescência que será objecto de análise neste capítulo. No caso em estudo, utilizou-se como fonte de excitação fótons de energia de 3.81 eV (correspondentes à linha de 325 nm de um laser de He-Cd) que corresponde a uma energia superior ao hiato energético do LiNbO_3 ($E_g \approx 3.78$ eV à temperatura ambiente) [1]. Sob estas condições e por absorção do fóton incidente, promove-se que o electrão transite de um estado de menor (estado fundamental) para um de maior energia (estado excitado). Em particular, e para o caso do LiNbO_3 a transição ocorre entre a banda de valência para a banda de condução. Em semicondutores é comum a formação de estados ligados entre o electrão e o buraco (designado por excitão) ou envolvendo defeitos e/ou impurezas. Após um tempo característico no estado excitado o sistema retorna ao estado fundamental, que quando na forma de luz emitida (observada a menor energia que a do fóton incidente), fornece informação quanto às propriedades do material. Um espectro de fotoluminescência de um semicondutor de largo hiato obtido num vasto intervalo de comprimentos de onda é frequentemente caracterizado pela intensidade, forma, largura, número e energia das bandas espectrais observadas. Estas podem ter origem em diferentes mecanismos que coexistem numa mesma amostra. Em amostras de elevada pureza a recombinação de natureza excitónica é frequentemente a dominante e localiza-se na região de maiores energias, nas proximidades da energia de hiato. A menores energias observa-se em amostras de menor pureza (nas quais existem impurezas dadoras/aceitadoras ou outro tipo de defeitos) a recombinação de excitões ligados, pares dador aceitador e frequentemente são também detectadas bandas largas não estruturadas associadas a defeitos mais complexos. A aplicação de perturbações externas entre as quais a temperatura, pressão, polarização, campos magnéticos permite a obtenção de informação diversificada sobre o comportamento destes centros opticamente activos e sobre o papel dos defeitos que os originam na matriz em estudo [27, 32].

Embora mesmo não intencionalmente dopadas, as matrizes semicondutoras podem apresentar vários tipos de defeitos e /ou impurezas que são opticamente activos. Contudo, a incorporação intencional de iões, e em particular de iões lantanídeos, nas matrizes vítreas ou semicondutoras através da dopagem durante o crescimento (ou outra) tem sido vastamente utilizada no desenvolvimento de lasers de estado sólido e outros dispositivos emissores de radiação baseados em iões terras raras (ex. *phosphors*). Os iões terras raras, com configurações electrónicas, $[Xe]4f^n$ possuem características espectroscópicas muito particulares devido ao facto de possuírem os seus electrões 4f blindados das interacções externas pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$ [32]. A observação de um espectro de absorção ou fotoluminescência destes iões permite, frequentemente, a identificação de um vasto número de transições com pequenas larguras a meia altura e posição energética quase independente dos seus vizinhos próximos. Praticamente, a influência de um campo local em torno do ião não se faz sentir e, conseqüentemente, os seus níveis electrónicos podem ser especificados de acordo com o acoplamento de Russel Saunders pelos termos $^{2S+1}L_J$ com L o momento angular orbital total, $2S+1$ a multiplicidade de spin do termo e J o momento angular total [32]. Existem duas regras de selecção que governam as intensidades relativas das transições radiativas: transições entre estados com diferentes multiplicidades de spin são proibidas e a regra de selecção de Laporte, ou seja, transições entre estados com a mesma paridade são proibidas. Assim e de acordo com a regra de selecção de LaPorte as transições internas $f \rightarrow f$ são proibidas por dipolo eléctrico e conseqüentemente, uma excitação do lantanídeo para o estado emissor via este processo não constitui um processo eficiente [32]. Este problema é frequentemente resolvido através do acoplamento com espécies que sejam capazes de participar, de forma eficiente, num processo de transferência de energia (sensitizador ou efeito de antena). A relaxação das regras de selecção através da interacção com o campo de ligandos ou com estados vibracionais permite a mistura entre estados electrónicos e possibilita a observação de transições intra-configuracionais $f \rightarrow f$. A incorporação destes iões em matrizes hospedeiras permite, sob acção de um campo local, um desdobramento adicional dos níveis electrónicos [32]. Um diagrama esquemático dos efeitos das várias interacções (electrostática, interacção spin-órbita e acção de campo cristalino) sobre os níveis dos iões terras raras está ilustrado na figura 6.1.

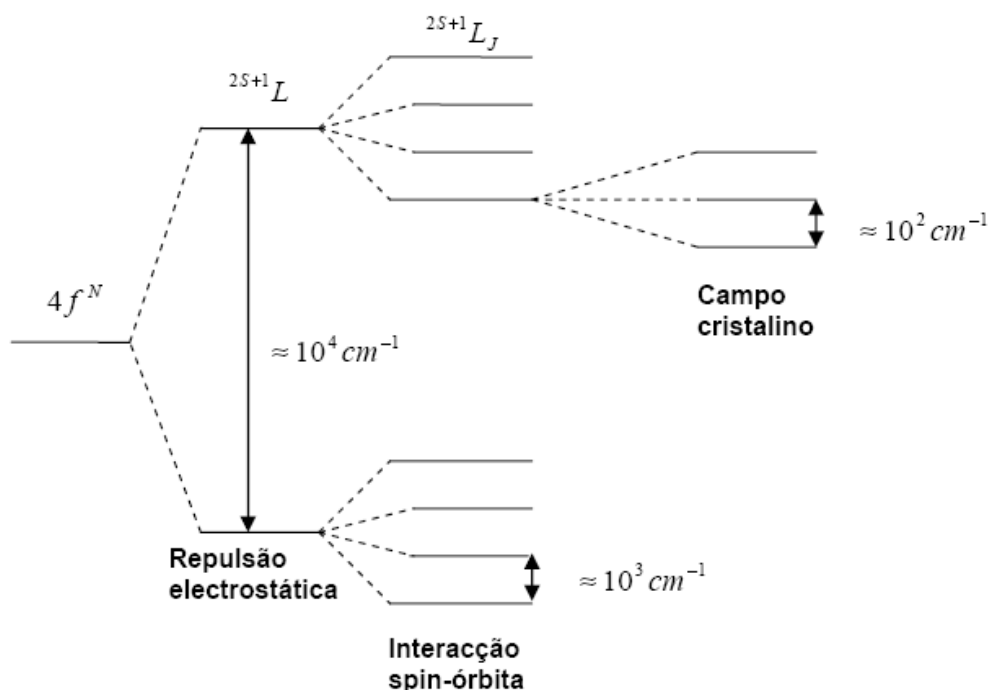


Figura 6.1 – Desdobramento dos níveis de energia de um íon terra rara devido à influência de várias interações [33].

No trabalho aqui apresentado, o Sm^{3+} foi deliberadamente introduzido na matriz durante o processo de crescimento. Um dos objectivos deste procedimento correspondeu à tentativa de se obter activação óptica do Sm^{3+} ($[\text{Xe}]4f^5$) na matriz hospedeira. As figuras 6.2 e 6.3 ilustram os espectros de fotoluminescência das amostras em análise, realizados à temperatura ambiente, sob excitação com fótons de 3.8 eV. Destas identifica-se a presença de transições intra- $4f^5$ do íon Sm^{3+} (em concordância com o esquema de níveis apresentado na figura 6.4) revelando que o íon é opticamente activado nas matrizes hospedeiras em questão. Sob as condições de excitação usadas a recombinação intra- $4f^5$ é dominada pelas transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J=5/2,7/2,9/2}$ [34-39].

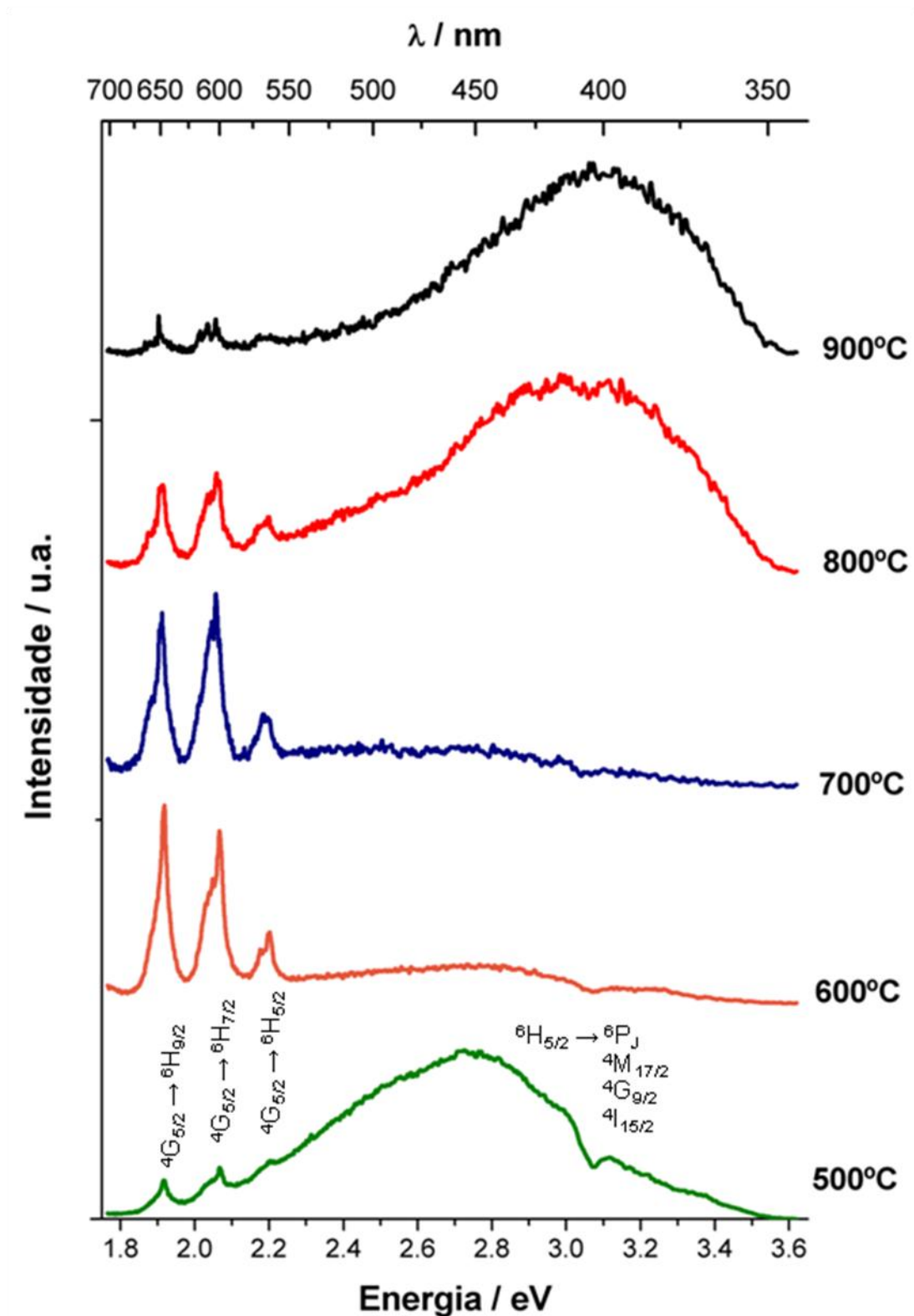


Figura 6.2 – Espectros de fotoluminescência, normalizados ao máximo de intensidade espectral, das amostras sintetizadas com 1% de Sm^{3+} , tratadas para diferentes temperaturas

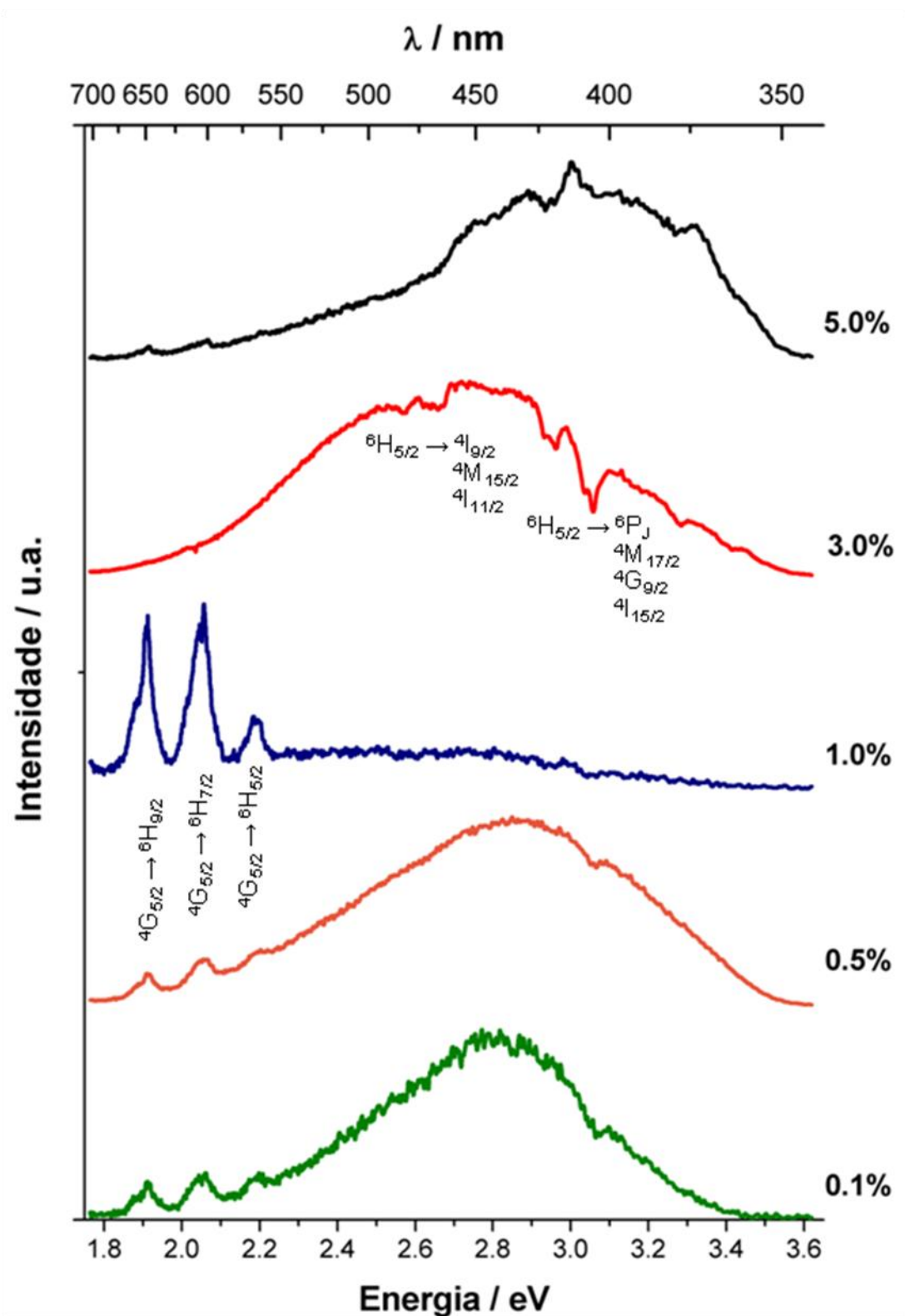


Figura 6.3 – Espectros de fotoluminescência, normalizados ao máximo de intensidade espectral, das amostras tratadas a 700 °C, sintetizadas com diferentes concentrações de Sm^{3+}

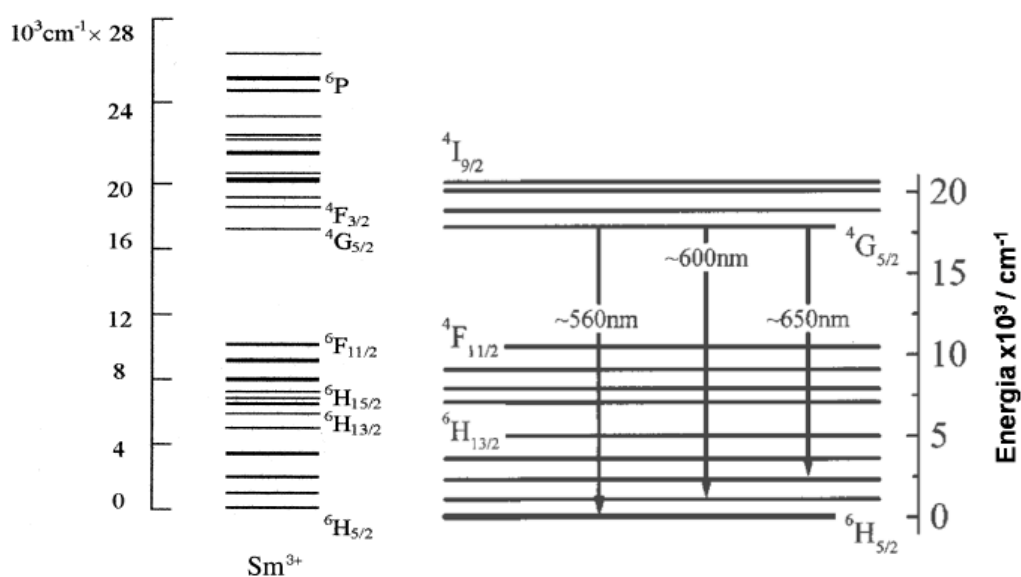


Figura 6.4 – Diagrama de níveis energéticos para o íon Sm^{3+} [35, 39]

Na detecção da fotoluminescência a radiação proveniente das amostras foi focada, através de um sistema de lentes, na entrada do monocromador de dispersão Spex 1704, do tipo Czerny-Turner, com 1m de distância focal e uma rede de difracção de 1200 linhas/mm, e eficiência máxima de 5000 Å. A luz dispersa foi colectada por um fotomultiplicador arrefecido Hamamatsu R928 e registado o espectro da luminescência em função do comprimento de onda na gama espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo (dos 340 nm aos 750 nm). Apenas foram realizadas medidas à temperatura ambiente e para cada um dos espectros maximizou-se o sinal para a emissão do Sm^{3+} na ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (~600 nm).

Para as amostras sintetizadas com 1% de Sm^{3+} e tratadas a diferentes temperaturas (figura 6.2) a emissão intraiónica é observada em todas as amostras independentemente da temperatura de tratamento térmico. Para além desta, e sob as condições de excitação utilizadas, é visível a presença de bandas largas não estruturadas tanto nas amostras mais amorfas como nas amostras com maior cristalinidade. A localização energética da banda é dependente da temperatura de tratamento térmico, permitindo sugerir que o defeito que as origina é distinto nas diferentes amostras. Nas amostras mais amorfas (500°C e 600°C) a banda está centrada ~2.7 eV (identificando-se também auto-absorções do Sm^{3+} na região de maiores

energias). Esta banda de defeitos decresce de intensidade à medida que se aumenta a temperatura entre 500-700°C, sendo acompanhada pelo aumento da intensidade de emissão do Sm^{3+} enquanto a matriz retém um carácter amorfo (entre 500 a 600°C). Com o aumento da cristalização a intensidade da emissão intra- $4f^5$ decresce o que permite pressupor que nas amostras anteriores a matriz amorfa tem um papel sensitizador. Para as amostras tratadas termicamente a 800 °C e 900 °C é visível o aparecimento de uma nova banda larga centrada a 3.05 eV. Tanto a emissão UV como a emissão do Sm^{3+} possuem baixa intensidade para as amostras com maior fracção de cristalites.

Da figura 6.3 e para as amostras tratadas a 700 °C com diferentes concentrações de samário, verifica-se o mesmo tipo de andamento, nas amostras com maior carácter amorfo, para a emissão do Sm^{3+} , ocorrendo um máximo de intensidade da emissão intraiónica para uma concentração de 0.5%. Nestas amostras (0.1 e 0.5% de Sm^{3+}) é de novo observada a presença da banda de defeitos associada à matriz amorfa, localizada a ~2.7 eV. O aumento da concentração do ião lantanídeo conduz a alterações espectrais significativas. Com 1%, 3% e 5%, as amostras apresentam maior cristalinidade embora com diferentes fases dominantes. No caso da de 1%, e de acordo com a análise de DRX, apenas se observam as fases cristalinas de LiNbO_3 e SmNbO_4 . Nesta amostra, e comparativamente às de 0.1 e 0.5% de Sm^{3+} , não se observa a banda a 2.7 eV e decresce a emissão intraiónica. Para a amostra com 3%, para além das fases mencionadas, a fase dominante corresponde à da SiO_2 cristalina. Sob excitação no ultravioleta, para além de uma banda de defeitos associada à SiO_2 , localizada ~2.85 eV, não se observa emissão intraiónica. No entanto, o ião está presente na matriz como se identifica pelas auto-absorções. Para a amostra com 5% de Sm^{3+} , a larga banda que se detecta sugere que a mesma corresponda a uma sobreposição das bandas observadas na amostra com 3% e nas amostras tratadas termicamente a 800-900°C (figura 6.2). À semelhança destas últimas, a emissão intraiónica possui uma fraca intensidade.

Estes resultados, quando correlacionados com os de DRX, Raman e MEV, sugerem que a maior intensidade da emissão intra- $4f^5$ ocorre quando o ião está embebido na matriz amorfa. Contudo, esta análise é bastante preliminar, uma vez que apenas foram feitas medidas à temperatura ambiente e sob excitação UV. A informação carece de estudos com maior detalhe, nomeadamente utilizando análise de fotoluminescência a baixa temperatura e sob diferentes energias de excitação.

7 Conclusões

Neste trabalho procedeu-se à síntese de amostras de vidros de sílica com LiNbO_3 dopado com diferentes concentrações de samário e tratadas termicamente a diferentes temperaturas. Efectuou-se a caracterização morfológica, estrutural e óptica de amostras seleccionadas utilizando para o efeito várias técnicas experimentais, entre as quais o DRX, MEV, Espectroscopia Raman e Fotoluminescência. Os resultados obtidos relativamente à caracterização física das amostras produzidas foram correlacionados com os parâmetros de crescimento, nomeadamente efeito do aumento da concentração do ião dopante e temperatura de tratamento térmico.

As amostras foram crescidas pelo método de sol-gel com concentrações de Sm^{3+} de 0.1%, 0.5%, 1%, 3% e 5% e tratadas termicamente para temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C. Tais temperaturas de tratamento foram escolhidas com base na análise térmica diferencial efectuada para a amostra com 1% de Sm^{3+} . As análises de DRX, permitiram elucidar o comportamento das amostras registado no ATD. Neste o fenómeno exotérmico verificado aos 370 °C está associado à passagem do gel a vidro. Aos 664 °C observou-se um outro fenómeno exotérmico que, quando correlacionado com as medidas de DRX, se pode associar à formação de fases cristalinas de LiNbO_3 e SmNbO_4 . Esta banda exotérmica centrada a 664°C apresenta-se larga, o que está de acordo com o facto de se ter detectado por DRX mais do que uma fase cristalina na amostra tratada a 700°C. Ainda da análise desta banda, verifica-se que a temperatura de transição vítrea se situa entre os 630 e 640 °C. Da análise de DRX e MEV infere-se que estas cristalites são escassas e estão dispersas na matriz amorfa. Estes resultados são também confirmados por Raman, onde através de uma excitação local, não foram observados modos de vibração nas amostras tratadas termicamente entre 500 e 600°C. Também, associada à fase amorfa, surge nos espectros de fotoluminescência uma banda larga não estruturada centrada a ~2.7 eV. Simultaneamente, nestas matrizes, é também possível observar a emissão do Sm^{3+} na região laranja-vermelho do espectro electromagnético, mostrando que o mesmo foi, como pretendido, activado opticamente.

A 700°C e com o aumento da concentração do ião até 1% promove-se uma maior fracção de cristalinidade das amostras. Nesta situação essencialmente estão presentes as fases cristalinas atrás mencionadas e com o decréscimo do carácter amorfo, decresce quer a emissão a 2.7 eV, quer a emissão intraiónica. Tal facto, permite levantar como hipótese que a activação óptica do ião ocorra preferencialmente quando este se encontra embebido na matriz amorfa.

Do ATD ocorre uma banda exotérmica centrada a 822°C que, de acordo também com os dados de DRX e Raman está associada à formação da fase cristalina de SiO_2 . É também nestas amostras cuja fase cristalina dominante corresponde à SiO_2 que se observa por fotoluminescência uma das alterações espectrais associadas aos diferentes parâmetros de crescimento. Em particular, para esta situação, surge uma nova banda larga não estruturada associada à presença da SiO_2 e deixa de ser detectada emissão intraiónica. Contudo, o ião encontra-se na matriz (embora especulativo as imagens de MEV destas amostras correspondem a microesferas com precipitados internos) como se identifica pelas auto-absorções.

A análise em função da concentração do ião dopante permite também concluir que a 700°C e para concentrações mais elevadas ocorre um aumento da fase cristalina de SmNbO_4 e diminuição da fase de LiNbO_3 (na amostra com 5% deixa de ser observada). Este comportamento é também acompanhado nas análises ópticas onde se regista um aumento de intensidade dos modos vibracionais associados ao NbO_4 , comparativamente aos modos do NbO_6 dominantes na presença de LiNbO_3 . Paralelamente, na ausência da SiO_2 , a banda de luminescência a ela associada desaparece, surgindo uma nova banda a ~3.05 eV que eventualmente poderá ser correlacionada com a fase SmNbO_4 .

Em jeito de síntese, mostrou-se mesmo com um trabalho preliminar, qual o efeito dos parâmetros de crescimento nas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas das amostras em estudo. Para uma concentração fixa, aumento da temperatura promove a cristalização e aparecimento de diferentes fases cristalinas dominantes: LiNbO_3 , SiO_2 e SmNbO_4 . Para uma temperatura fixa o aumento da concentração do samário promove o aumento da cristalização, e o aparecimento das mesmas fases cristalinas dominantes, embora, para altas concentrações iniba o aparecimento de LiNbO_3 . Estas características induzem diferentes propriedades ópticas como foram registadas em medidas de Raman e fotoluminescência e discutidas nos parágrafos precedentes.

Pretende-se num trabalho futuro levar a cabo um conjunto de medidas adicionais que permitam uma clarificação das propriedades ópticas através, por exemplo, de medidas a baixas temperaturas e outros tipos de espectroscopias como o caso da espectroscopia de infravermelho e também excitação da luminescência. Paralelamente, pretende-se dar início à caracterização eléctrica das amostras e realizar o estudo completo das 16 amostras produzidas que não foram seleccionadas para este trabalho.

8 Referências

1. Dhar, A. and A. Mansingh, *Optical-Properties Of Reduced Lithium-Niobate Single-Crystals*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(11): p. 5804-5809.
2. Schaufel.Rf and M.J. Weber, *Raman Scattering By Lithium Niobate*, Physical Review, 1966. **152**(2): p. 705-708.
3. Dominiak-Dzik, G., *SM³⁺-doped LiNbO₃ crystal, optical properties and emission cross-sections*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **391**(1-2): p. 26-32.
4. INRAD. *LiNbO₃ Crystals Data Sheet*
5. Zhang, D.L. and E.Y.B. Pun, *Origin of vapor transport equilibration induced formation of nanocrystalline ErNbO₄ in Er : LiNbO₃ crystal*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(2): p. 1178-1183.
6. Zhang, X., et al., *Microscopically structural studies of lithium niobate powders*. Journal of Molecular Structure, 2005. **754**(1-3): p. 25-30.
7. Bodrov, S.B., et al., *Highly efficient optical-to-terahertz conversion in a sandwich structure with LiNbO₃ core*. Optics Express, 2009. **17**(3): p. 1871-1879.
8. Rebouta, L.M.F., *Localização de dopantes e caracterização microscópica de defeitos em niobato de lítio*. 1992 Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
9. Tsonev, L., *Luminescent activation of planar optical waveguides in LiNbO₃ with rare earth ions Ln(³⁺) - a review*. Optical Materials, 2008. **30**(6): p. 892-899.
10. Xue, D. and K. Kitamura, *Crystal structure and ferroelectricity of lithium niobate crystals*. Ferroelectrics, 2003. **297**: p. 19-27.
11. Xue, D.F. and K. Kitamura, *Crystallographic modifications of physical properties of lithium niobate crystals by the cation location*. Journal of Crystal Growth, 2003. **249**(3-4): p. 507-513.
12. Graça, M.P.F., *Preparação e estudo de propriedades de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de LiNbO₃*. 2001, Departamento de Física da Universidade de Aveiro,.
13. Zhang, D., et al., *Raman study on vapor-phase equilibrated Er : LiNbO₃ and Er : Ti : LiNbO₃ crystals*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2001. **72**(1): p. 95-102.

14. Graca, M.P.F., M.G.F. da Silva, and M.A. Valente, *Preparation, structure, morphology, and dc and ac conductivity of the 88SiO₂-6Li₂O-6Nb₂O₅ (% mole) sol-gel derived glass-ceramics*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007. **42**(1): p. 1-8.
15. Graca, M.P.F., M.G.F. da Silva, and M.A. Valente, *Structural and electrical characteristics of LiNbO₃ embedded in a 34% SiO₂ glass matrix*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(6): p. 1197-1203.
16. Graca, M.P.F., et al. *Influence of the sol-gel growth parameters on the optical and structural properties on LiNbO₃ samples*. in *Symposium on Current Trends in Nanoscience - From Materials to Applications held at the 2006 E-MRS Spring Meeting*. 2006. Nice, FRANCE: Elsevier Science Bv.
17. Graca, M.P.F., et al., *Structural and optical properties of Er³⁺ ion in sol-gel grown LiNbO₃*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(1): p. 14.
18. Chatterjee, M. and M.K. Naskar, *Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source*. Ceramics International, 2006. **32**(6): p. 623-632.
19. Souza, L.A., et al., *Preparation of LiNbO₃ and LiNbO₃ : Eu³⁺ by the polymeric precursors method*. Quimica Nova, 2002. **25**(6B): p. 1067-1073.
20. Graça, M.P.F., *Preparação e caracterização física de vidros com LiNbO₃ e NaNbO₃*. 2006, Departamento de Física da Universidade de Aveiro.
21. Graça, M.P.F., et al., *Synthesis and optical properties of a lithium niobosilicate glass doped with europium*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(3): p. 894-898.
22. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. 1956: Assidon-Wesley.
23. Graca, M.P.F., et al. *Structural and optical spectroscopy of LiNbO₃:Tm nanocrystals embedded in a SiO₂ glass matrix*. in *9th International Workshop on Non Crystalline Solids*. 2008. Porto, PORTUGAL: Elsevier Science Bv.
24. Monteiro, T., in *Aulas de Nanociência e Nanotecnologia, Departamento de Física da Universidade de Aveiro*. 2008.
25. Leeds, S.M., *Characterisation of the Gas-Phase Environment in a Microwave Plasma Enhanced Diamond Chemical Vapour Deposition Reactor using Molecular Beam Mass Spectrometry*. 1999, Department of Physical Chemistry of the University of Bristol.
26. Ferraro, J.R., Nakamoto, Nakamoto e Brown, Chris W., *Introductory Raman Spectroscopy*. 2003: Elsevier.

27. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*. 1987: Wiley.
28. Kingma, K.J. and R.J. Hemley, *Raman-Spectroscopic Study Of Microcrystalline Silica*, *American Mineralogist*, 1994. **79**(3-4): p. 269-273.
29. Repelin, Y., et al., *Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999. **60**(6): p. 819-825.
30. Nowak, I. and M. Ziolek, *Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis*. *Chemical Reviews*, 1999. **99**(12): p. 3603-3624.
31. Prakash, A.M. and L. Kevan, *Synthesis of niobium silicate molecular sieves of the MFI structure: Evidence for framework incorporation of the niobium ion*. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(50): p. 13148-13155.
32. Henderson, B., Imbusch, G. F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1989, New York: Oxford University Press.
33. Peres, M.A.B., *Caracterização Óptica de Amostras de ZnO*. 2007, Departamento de Física da Universidade de Aveiro.
34. Kaczkan, M., Z. Frukacz, and M. Malinowski. *Infra-red-to-visible wavelength upconversion in Sm³⁺-activated YAG crystals*. in *4th International Conference on F-Elements (ICFE-4)*. 2000. Madrid, Spain: Elsevier Science Sa.
35. Lavin, V., et al., *Pressure-induced energy transfer processes between Sm³⁺ ions in lithium fluoroborate glasses*. *Physical Review B*, 2002. **66**(6): p. 7.
36. Lin, H., et al., *Optical and luminescence properties of Sm³⁺-doped cadmium-aluminum-silicate glasses*. *Applied Physics Letters*, 2002. **80**(15): p. 2642-2644.
37. Solarz, P. and W. Ryba-Romanowski, *Luminescence and energy transfer processes of Sm³⁺ in K5Li2LaF10 : Sm³⁺-K5Li2SmF10 single crystals*. *Physical Review B*, 2005. **72**(7): p. 8.
38. Zanatta, A.R. and C.T.M. Ribeiro, *Laser-induced generation of micrometer-sized luminescent patterns on rare-earth-doped amorphous films*. *Journal of Applied Physics*, 2004. **96**(11): p. 5977-5981.
39. Zanatta, A.R., C.T.M. Ribeiro, and U. Jahn, *Visible luminescence from a-SiN films doped with Er and Sm*. *Applied Physics Letters*, 2001. **79**(4): p. 488-490.